

Darstellung und Charakterisierung
von
Cadmiumsulfid-Aluminiumoxid-Nanokompositen

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie der Universität-GH Essen
von

Ingo Heim
aus Köln

Essen 2002

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Rademacher

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Zellner

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Oktober 1997 bis Dezember 2001
unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. G. Schmid
am Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen angefertigt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. G. Schmid danke ich für das interessante Thema, den gegebenen Freiraum in der Gestaltung der Arbeit, seine wertvolle fachliche und persönliche Unterstützung, seine großzügige Förderung sowie ganz besonders für das meiner Person in allen Belangen stets entgegengebrachte große Vertrauen sehr herzlich.

Herrn Prof. Dr. R. Zellner danke ich für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit und die Übernahme des Koreferates.

Für die Bereitstellung von Cadmiumsulfid-Nanoteilchen gilt mein herzlichster Dank Herrn Prof. Dr. H. Weller und Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Eychmüller vom Fachbereich Chemie der Universität Hamburg.

Herrn Prof. U. Kreibitz sowie seinen Mitarbeitern Herrn Dr. R. Neuendorf und Herrn Dipl.-Phys. G. Bour vom I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen danke ich für die große Unterstützung bei der Durchführung fluoreszenzspektroskopischer Messungen.

Herrn Prof. D. Mergel und seinem Mitarbeiter Herrn Dipl.-Phys.-Ing. M. Brodoch aus dem Fachbereich Physik sowie Herrn Dr. A. Heilmann vom Fraunhofer Institut in Halle gilt mein ausdrücklicher Dank für die Beschichtung unzähliger gefüllter Aluminiumoxidmembranen mit Indiumzinnoxid, ohne die eine Untersuchung möglicher Elektrolumineszenzerscheinungen nicht möglich gewesen wäre.

Für die TEM-Untersuchungen danke ich Herrn Dr. T. Sawitowski. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Herrn Dr. N. Beyer, der trotz widriger Messbedingungen durch sein Engagement einen großen Beitrag zur TEM-Charakterisierung der Membranfüllungen geleistet hat.

Herrn Dr. S. Franzka danke ich für die Durchführung zahlreicher AFM-Untersuchungen sowie für die große Diskussionsbereitschaft, die zur Lösung wesentlicher Probleme beigetragen hat.

Mein Dank gilt Herrn Dr. F. Müller für die durchgeführten REM-Untersuchungen von gefüllten Aluminiumoxidmembranen sowie für die rastersondenmikroskopischen Leitfähigkeitsmessungen.

Herrn Dipl.-Chem. M. Kruse und Herrn Dipl.-Chem. D. Wyrwa danke ich für die im Rahmen einer Vertiefungsarbeit durchgeführten Untersuchungen an dotierten CdS-Al₂O₃-Nanokompositen, die in die vorliegende Arbeit aufgenommen wurden.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dipl.-Chem. T. Reuter, der durch die metallische Beschichtung der Nanokomposite im PVD-Verfahren eine elektrische Kontaktierung ermöglicht hat.

Für die elementaranalytischen Untersuchungen danke ich Frau K. Brauner und Frau V. Hiltenkamp.

Frau U. Giebel danke ich für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie für die gemeinsam mit Frau A. Bettges jederzeit gewährte Unterstützung im Labor.

Herrn W. Scholz gilt mein herzlichster Dank für die unkomplizierte praktische Hilfe bei zahlreichen apparativen Umbauten und Neugestaltungen.

Herrn Dipl.-Chem. F. Schulz danke ich für die Korrekturlesung der vorliegenden Arbeit sowie für die nicht selbstverständliche angenehme Arbeitsatmosphäre in unserem Labor.

Abschließend danke ich allen, insbesondere Frau Dr. D. Linek, die durch ihre fachliche und persönliche Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Finanziell unterstützt wurde diese Arbeit durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und die Robert Bosch GmbH.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG..... | 1 |
| 2 | ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN. | 6 |
| 2.1 | GRUNDLAGEN DER ALUMINIUMOXIDBILDUNG..... | 6 |
| 2.1.1 | Kompaktes Aluminiumoxid | 6 |
| 2.1.2 | Poröses Aluminiumoxid | 8 |
| 2.1.2.1 | Eigenschaften poröser Aluminiumoxidschichten..... | 8 |
| 2.1.2.2 | Bildung poröser Aluminiumoxidschichten..... | 10 |
| 2.2 | DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN. | 15 |
| 2.2.1 | Optimierung und Charakterisierung der Membranoberfläche..... | 16 |
| 2.2.2 | Optimierung und Charakterisierung der Porengeometrie..... | 17 |
| 2.2.3 | Entfernung und Charakterisierung der Barrierschicht | 22 |
| 2.2.4 | Zusammenfassung | 26 |
| 3 | LUMINESZIERENDE | |
| | CADMIUMSULFID-ALUMINIUMOXID-NANOKOMPOSITE | 28 |
| 3.1 | GRUNDLAGEN | 28 |
| 3.1.1 | Lumineszenz..... | 28 |
| 3.1.2 | Makrokristalline Halbleiter | 29 |
| 3.1.3 | Nanokristalline Halbleiter..... | 32 |
| 3.2 | NASSCHEMISCHE DARSTELLUNG VON CdS-Al₂O₃-KOMPOSITEN | 36 |
| 3.3 | CHARAKTERISIERUNG UNGEFÜLLTER UND NASSCHEMISCH CdS-GEFÜLLTER | |
| | ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN | 37 |
| 3.3.1 | Photolumineszenzuntersuchungen | |
| | ungefüllter Aluminiumoxidmembranen | 37 |
| 3.3.2 | Charakterisierung der nasschemisch dargestellten | |
| | CdS-Al ₂ O ₃ -Komposite | 42 |
| 3.3.2.1 | Photolumineszenzabhängigkeit vom Cadmiumionendonor | 48 |
| 3.3.2.2 | Photolumineszenzabhängigkeit vom Membranfüllungsgrad | |
| | und der Cadmiumsalz-Konzentration | 50 |

| | | |
|---|---|------------|
| 3.3.2.3 | Photolumineszenzabhängigkeit von der Porengeometrie..... | 61 |
| 3.3.2.4 | Photolumineszenzabhängigkeit von Membranfüllungs- und H ₂ S-Kontaktzeiten..... | 68 |
| 3.3.2.5 | Photolumineszenz getemperter CdS-Al ₂ O ₃ -Komposite | 71 |
| 3.3.2.6 | Photolumineszenzabhängigkeit vom Fremdatomeinbau | 75 |
| 3.3.3 | Zusammenfassung | 78 |
| 3.4 CdS-Al₂O₃-KOMPOSITE DURCH ZERSETZUNG | | |
| | VON SINGLE-SOURCE-PRECURSOREN IN ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN | 80 |
| 3.4.1 | Synthese von CdS-Single-Source-Precursoren | 80 |
| 3.4.2 | Darstellung von CdS-Al ₂ O ₃ -Kompositen unter Verwendung von Single-Source-Precursoren | 82 |
| 3.4.3 | Charakterisierung der durch Precursorzerlegung dargestellten CdS-Al ₂ O ₃ -Komposite | 83 |
| 3.4.3.1 | CdS-Al ₂ O ₃ -Komposite durch Cd(DTC) ₂ -, Cd(pyS) ₂ -, Cd(MBZ) ₂ -Zersetzung | 83 |
| 3.4.3.2 | CdS-Al ₂ O ₃ -Komposite durch Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA-Zersetzung..... | 84 |
| 3.4.3.2.1 | Elementar-, EDX-analytische sowie transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen | 84 |
| 3.4.3.2.2 | Photolumineszenzuntersuchungen | 90 |
| 3.4.4 | Dotierung von CdS-Al ₂ O ₃ -Kompositen durch Precursorzerlegung..... | 97 |
| 3.4.4.1 | Darstellung von Cu- und Ag-haltigen Dotierungsreagenzien | 98 |
| 3.4.4.2 | Photolumineszenz- und TEM-Untersuchungen von Cu-, Ag- und Mn-dotierten CdS-Al ₂ O ₃ -Kompositen | 98 |
| 3.4.5 | Zusammenfassung | 106 |
| 3.5 CdS-Al₂O₃-KOMPOSITE DURCH EINBAU KOLLOIDALER CdS-NANOPARTIKEL | | |
| | IN ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN | 108 |
| 3.6 PHOTOLUMINESZENZABHÄNGIGKEIT VOM | | |
| | CdS-Al₂O₃-KOMPOSIT-DARSTELLUNGSVERFAHREN | 110 |
| 3.7 ELEKTROLUMINESZENZUNTERSUCHUNGEN VON CdS-Al₂O₃-KOMPOSITEN..... | | |
| 3.7.1 | Kontaktierung CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen..... | 113 |
| 3.7.2 | Leitfähigkeitsuntersuchungen CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen..... | 118 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.7.3 | Elektrolumineszenzmessungen..... | 121 |
| 4 | EXPERIMENTELLER TEIL | 123 |
| 4.1 | LISTE DER VERWENDETEN GERÄTE | 123 |
| 4.2 | BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE | 123 |
| 4.2.1 | Herstellung der Aluminiumoxidmembranen | 123 |
| 4.2.1.1 | Oberflächenbehandlung der Aluminiumsubstrate | 124 |
| 4.2.1.2 | Anodische Oxidation von Aluminium..... | 124 |
| 4.2.1.3 | Auflösen der Barrierschicht | 126 |
| 4.2.1.4 | Thermische Nachbehandlung von Aluminiumoxidmembranen..... | 126 |
| 4.2.2 | Darstellung von CdS-Al ₂ O ₃ -Kompositen im nasschemischen Verfahren | 126 |
| 4.2.3 | Mangan- und Zinkatomeinbau in nasschemisch erzeugten CdS-Al ₂ O ₃ -Kompositen | 127 |
| 4.2.4 | Cadmiumsulfid-Single-Source-Precursoren | 128 |
| 4.2.4.1 | Darstellung von Dithioacetato(N,N,N,N-tetramethylethylendiamino)cadmium(II)..... | 128 |
| 4.2.4.2 | Darstellung von Bis(2-mercaptopyridinato)cadmium(II)..... | 129 |
| 4.2.4.3 | Darstellung von Bis(2-mercaptobenzothiazolato)cadmium(II)..... | 129 |
| 4.2.4.4 | Darstellung von Bis(diethyldithiocarbamato)cadmium(II) | 130 |
| 4.2.5 | Darstellung von CdS-Al ₂ O ₃ -Kompositen unter Verwendung von Single-Source-Precursoren | 131 |
| 4.2.6 | Dotierungsreagenzien | 131 |
| 4.2.6.1 | Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)kupfer(I)... | 132 |
| 4.2.6.2 | Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)silber(I) | 133 |
| 4.2.7 | Dotierung CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen durch Precursorzersetzung..... | 134 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK..... | 135 |
| 6 | ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS..... | 140 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 142 |

1 Einleitung und Problemstellung

Die technologischen Entwicklungen haben in der Vergangenheit gezeigt, dass anwendungsorientierte wissenschaftliche Aufgaben der Zukunft nur interdisziplinär zu lösen sind. Nur durch das Zusammenwachsen der konventionell separierten naturwissenschaftlichen Bereiche Biologie, Chemie und Physik kann den Anforderungen an moderne Materialien entsprochen werden. Die Nanotechnologie gewinnt in diesem Zusammenhang zunehmend an Bedeutung, da sie mehr als den konsequenten Übergang von der Mikro- zur Nanometerskala in Folge einer ständig voranschreitenden Miniaturisierung von Bauteilen repräsentiert¹.

Mit der Verkleinerung der Materie in den Nanometerbereich ist oftmals eine drastische Veränderung der chemischen und physikalischen Materialeigenschaften verbunden, die insbesondere bei Halbleitern und Metallen seit Anfang der achtziger Jahre intensiv untersucht werden²⁻¹⁶. Ursache für die als Größenquantisierungseffekt bezeichnete Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften von der räumlichen Strukturgröße ist die Änderung der elektronischen Struktur beim Übergang vom makrokristallinen Festkörper zu molekularen bzw. atomaren Dimensionen. Mit abnehmender Kristallitdimension gehen aus den quasi-kontinuierlichen Bändern des Festkörpers im Bereich der Nanopartikel allmählich diskrete Energieniveaus hervor, da die Elektronen in einem endlichen Volumen lokalisiert sind. Die Miniaturisierung und damit die räumliche Beschränkung der Ladungsträger muss jedoch nicht zwangsläufig unter Bildung von Quantenpunkten in drei Dimensionen erfolgen¹³. Bei der Verkleinerung der Festkörperstruktur in nur einer Dimension werden zweidimensionale Quantenmulden erhalten. Eindimensionale Quantendrähte folgen aus der zweidimensionalen Lokalisation der Ladungsträger.

Die Änderung der elektronischen Struktur bedingt beispielsweise den Verlust der metallischen Leitfähigkeit beim Übergang vom Festkörper zum molekularen Metallcluster (size induced metal insulator transition - SIMIT-Effekt)⁹. Bei Halbleiter-Nanopartikeln kommt es mit abnehmender Partikelgröße zu einer Aufweitung der Bandlücke, was sich in einem geänderten Absorptions- und Emissionsverhalten zeigt. So erfahren Cadmiumphosphid-Nanopartikel mit einem Abnehmen des Durchmessers von ca. 3 nm auf 1,5 nm einen Farbübergang von dunkelbraun, über rot, orange nach gelb und schließlich zu farblosen Teilchen, während die Bandlücke von 0,5 eV auf 4 eV ansteigt³.

Neben den elektronischen Veränderungen resultiert aus der Verkleinerung der Materie eine deutliche Zunahme des Oberflächenatomanteils an der Gesamtzahl der Atome. So beträgt der Anteil der Oberflächenatome eines aus 55 Atomen bestehenden Metallclusters 76 %, während ein Cluster aus 2057 Metallatomen noch zu 31 % aus Grenzflächenatomen besteht¹⁷. Dies hat Auswirkungen auf die thermodynamischen Eigenschaften. So besitzt ein 1,5 nm großer Goldcluster einen Schmelzpunkt von nur 500-600 °C, wohingegen der Festkörper bei 1064 °C schmilzt². Der hohe Grenzflächenatomanteil bedingt aber auch eine ausgesprochen hohe chemische Aktivität der Nanoteilchen, die in der heterogenen Katalyse und in der Sensorik genutzt wird¹⁷. Durch die Modifizierung der Oberfläche von Halbleiter-Nanopartikeln ist es möglich, Einfluss auf die elektronische Struktur des gesamten Systems zu nehmen, wodurch das Lumineszenzverhalten der Nanokristallite gezielt beeinflusst werden kann³.

Die Darstellung nanostrukturierter Materialien kann sowohl im top-down-Verfahren durch eine Verkleinerung bestehender makrokristalliner Strukturen als auch im bottom-up-Verfahren durch chemische Reaktionen atomarer oder molekularer Bausteine erfolgen⁷.

Hierbei führt insbesondere die kolloidchemische Präparation durch den Zusatz von Stabilisatoren, die das fortschreitende Teilchenwachstum gezielt beenden und eine Koagulation der Partikel verhindern, zu Nanoteilchen mit einer engen Größenverteilung^{3,18,19}. Auch durch die Zersetzung von Komplexen und metallorganischen Verbindungen, in denen die partikelbildenden Elemente gebunden sind, können Nanoteilchen dargestellt werden²⁰⁻²⁵.

In alternativen Präparationsverfahren wird versucht, die Teilchengröße durch die Abmessungen des Reaktionsraumes festzulegen. Dabei kommen sowohl micellare Systeme²⁶⁻³¹ sowie Gerüstsilikate³²⁻³⁹ mit zwei- bis dreidimensional beschränkten Reaktionsräumen als auch poröse Aluminiumoxide zur Anwendung. Letztere verfügen über parallel zueinander angeordnete kanalartige Hohlräume, so dass eine räumliche Beschränkung in zwei Dimensionen erfolgt. Derartige Templatmaterialien können auch als Matrixmaterial für die gezielte Anordnung von bereits gebildeten Nanopartikeln eingesetzt werden.

So eignen sich die porösen Aluminiumoxide insbesondere für die eindimensionale Anordnung von Materialien im Nanometerbereich⁴⁰⁻⁵⁵. Zudem können sie wegen ihrer aus der hohen Porendichte resultierenden großen inneren Oberfläche und ihrer Transparenz als Träger für lichtemittierende Materialien fungieren. Weiterhin zeichnen sie sich durch eine

experimentell einstellbare Porengeometrie und Schichtdicke sowie durch eine enge Porenradienverteilung aus.

Durch das Einbringen von Halbleitern und Metallen in poröse Aluminiumoxidmembranen können die elektronischen Eigenschaften von quantisierter Materie durch die auf der Matrix beruhenden Oberflächenvergrößerung verstärkt und für Anwendungen zugänglich gemacht werden. Das Bestreben, Halbleiter-Nanopartikel für eine Nutzung ihrer größenabhängigen Eigenschaften großflächig anzuordnen, ist immens⁵⁶⁻⁶¹. Derartige Hybridmaterialien gewinnen für den optoelektronischen und photophysikalischen Einsatz in Form von Leuchtdioden oder Displays zunehmend an Bedeutung.

So ist es beispielsweise gelungen, den II-VI-Halbleiter Cadmiumsulfid sowohl durch eine nasschemische Reaktion⁴⁸ als auch durch elektrochemische Abscheidung⁴⁹⁻⁵² in Aluminiumoxidmembranen einzubringen. Während aus elektrochemischen Abscheidungen kristalline CdS-Nanodrähte hervorgehen, führt die nasschemische Reaktion zu Nanopartikeln mit einem Durchmesser zwischen 5 und 110 nm, die nur in einem räumlich sehr beschränkten Porenbereich inhomogen verteilt vorliegen und von denen keine Photolumineszenzerscheinungen bekannt sind.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher die direkte Darstellung des Halbleiters Cadmiumsulfid in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen mit dem Ziel, lumineszenzfähige Komposite zu erzeugen (Abb. 1-1, S. 4).

Hierzu waren poröse Aluminiumoxidmembranen durch anodische Oxidation von Aluminium derart herzustellen, dass sie den Anforderungen an ein Matrix- bzw. Templatmaterial für photo- und elektrolumineszente Systeme hinsichtlich Porengeometrie, Oberflächenbeschaffenheit und Porosität entsprachen.

Photolumineszierendes Cadmiumsulfid sollte sowohl durch nasschemische Fällungsreaktionen als auch durch Zersetzung von Precursoren in den oxidischen Membranen erzeugt werden. Durch die pyrolytische Zersetzung von Cadmium-Schwefel-Komplexen ist es möglich, monodisperse und photolumineszierende CdS-Nanopartikel zu erzeugen²⁵. Diese Verbindungen waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenso wie die eingesetzten metallorganischen Dotierungsreagenzien zu synthetisieren.

Die Abhängigkeit der Photolumineszenz von den unterschiedlichen Darstellungsparametern war zu untersuchen, so dass eine Verfahrensoptimierung mit dem Ziel der Erzeugung maximal photolumineszenzfähiger Systeme möglich war. Die Charakterisierung der CdS-Al₂O₃-Nanokomposite sollte während des Optimierungsprozesses hauptsächlich durch die Fluoreszenzspektroskopie erfolgen. Die UV-VIS-Spektroskopie sowie die Transmissionselektronenmikroskopie sollten zusammen mit der EDX-Analyse eine Charakterisierung der Membranfüllung ermöglichen. Insbesondere war zu untersuchen, ob es in den Membranporen zur Bildung von CdS-Nanopartikel kommt und inwieweit Prozess- und Matrixparameter Einfluss auf deren Bildung und Struktur nehmen.

Zudem waren bereitgestellte ligandstabilisierte CdS-Nanopartikel in die Membranen einzubringen und die so gebildeten Komposite hinsichtlich ihrer Photolumineszenz zu untersuchen.

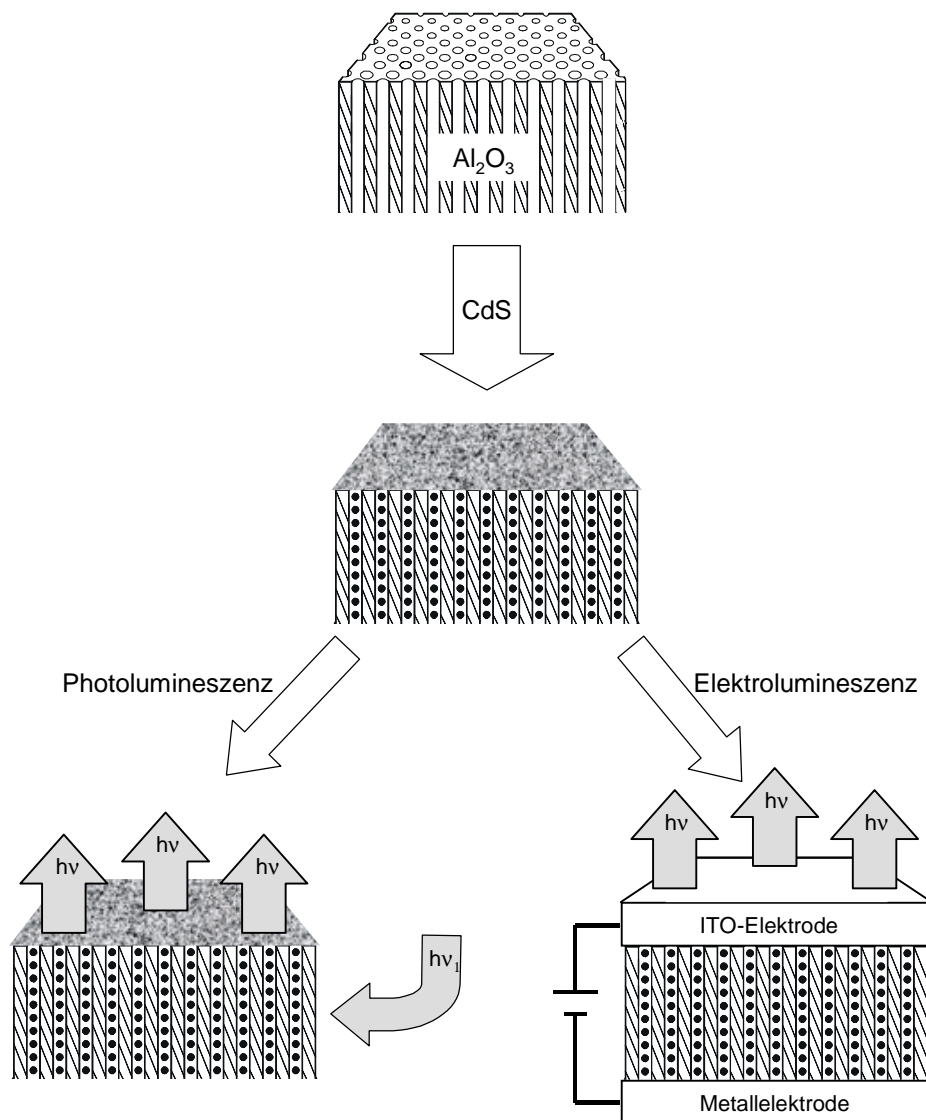


Abb. 1-1: Darstellung sowie Anwendungsmöglichkeiten von CdS-Al₂O₃-Nanokompositen.

Voraussetzung für die Verwendung der erhaltenen CdS-Al₂O₃-Nanokomposite in der Optoelektronik ist deren elektrische Kontaktierung. Dazu waren die mit CdS gefüllten Aluminiumoxidmembranen von einer Seite mit dem leitfähigen und optisch transparenten Indiumzinnoxid (ITO) zu beschichten, während die Kontaktierung der gegenüberliegenden Membranseite mit einem Metall zu erfolgen hatte, das über eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen verfügt. Abschließend war zu klären, ob die so kontaktierten Komposite elektrolumineszenzfähig sind.

2 Aluminiumoxidmembranen

Die große Sauerstoffaffinität des Aluminiums bedingt bereits das natürliche Vorkommen des häufigsten Metalls der Erdrinde in ausschließlich oxidischen Verbindungen. Die technische Bedeutung des Aluminiums basiert nicht zuletzt auf dessen Korrosionsbeständigkeit. Diese beruht auf einer Oberflächenpassivierung des Metalls durch Ausbildung einer dünnen, zusammenhängenden Oxidschicht in Gegenwart von Luftsauerstoff und Wasser. Im Eloxal-Verfahren wird diese auch gegenüber Säuren schützende, natürliche Oxidschicht durch anodische Oxidation des Aluminiums gezielt aufgebracht⁶². Erfolgt die anodische Oxidation nicht in einem neutralen sondern in einem basischen oder protischen Elektrolyten, kommt es nicht zur Bildung einer kompakten Oxidschicht, sondern zur Ausbildung nanoporöser Aluminiumschichten^{63,64,65}. Diese können aufgrund ihrer chemischen und thermischen Stabilität, ihrer großen inneren Oberfläche und ihrer optischen Transparenz als Templat- und Matrixmaterial zur Erzeugung eindimensionaler metallischer Nanodrähte und optischer Hybridmaterialien fungieren⁴⁰⁻⁵⁵.

2.1 Grundlagen der Aluminiumoxidbildung

Durch anodische Oxidation von Aluminium können in Abhängigkeit vom Elektrolyten kompakte Aluminiumoxidschichten, sogenannte Barriereoxidschichten oder poröse 2-Schichtsysteme gebildet werden.

2.1.1 Kompaktes Aluminiumoxid

Aluminium gehört zur Gruppe der Ventilmetalle, die als Kathode geschaltet, unter Wasserstoffentwicklung einen permanenten Stromfluss gewährleisten. Bei einer anodischen Schaltung in neutralen Elektrolyten bilden diese Metalle eine isolierende Oxidschicht aus, die mit zunehmender Schichtdicke den Stromfluss zum Erliegen bringt.

Durch anodische Oxidation von Aluminium in borat-, citrat- oder tartrathaltigen Lösungen kann eine kompakte Oxidschicht mit einer spannungsabhängigen Dicke von $1,4 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ aufgebaut werden⁶³. Im Vergleich hierzu ist die an Luft natürlich gebildete Aluminiumoxidschicht mit 2-5 nm ausgesprochen dünn⁶⁶. Beim Anlegen einer konstanten Spannung sinkt die Stromdichte mit der Oxidationsdauer und somit mit zunehmender Schichtdicke exponentiell auf einen geringen Reststrom ab.

Das Hoch-Feld-Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Oxidbildung und der elektrischen Feldstärke sowie der Stromdichte⁶⁶. Im Aluminiumoxid beruht der Ladungstransport bei den vorliegenden hohen Feldstärken von 10^9 - 10^{11} V·m⁻¹ ausschließlich auf Ionenleitung. Dabei springen Ionen aufgrund des starken elektrischen Feldes von ihren regulären Gitterplätzen auf benachbarte Zwischengitterplätze oder Fehlstellen. Die für diesen Platzwechsel erforderliche Aktivierungsenergie (W) hängt von der elektrischen Feldstärke ab. Im Vergleich zum feldfreien Fall nimmt sie für einen Ionensprung in Feldrichtung mit zunehmender Feldstärke ab, wohingegen es zu einer feldstärkeproportionalen Zunahme der Aktivierungsenergie für Sprünge entgegen der elektrischen Feldrichtung kommt (Abb. 2-1 und Gl. 2-1).

$$W^{E>0}_{\leftarrow} = W^{E=0} + (1 - \alpha)azFE \qquad W^{E>0}_{\rightarrow} = W^{E=0} - \alpha azFE \qquad \text{Gl. 2-1}$$

Die effektiven Aktivierungsenergien (W_{\rightarrow} , W_{\leftarrow}) sind eine Funktion der elektrischen Feldstärke (E), der Sprungweite (a), der Ionenladung (z) sowie eines Symmetriefaktors (α).

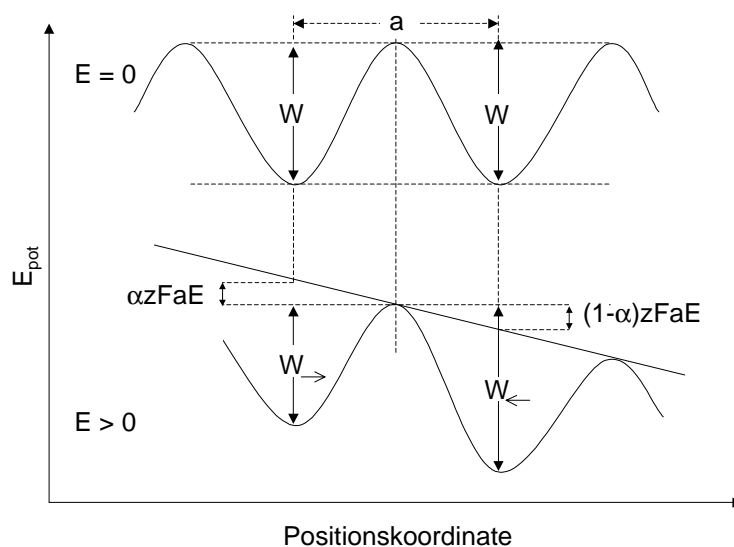


Abb. 2-1: Abhängigkeit der Sprungaktivierungsenergie (W) von der elektrischen Feldstärke⁶⁶.

Somit wird bei hohen Feldstärken durch Absenkung der Sprungaktivierungsenergie eine Ionenleitung möglich. Diese kommt mit zunehmender Schichtdicke zum Erliegen, da die elektrische Feldstärke mit steigender Schichtdicke abnimmt, wodurch sich die Sprungaktivierungsenergie dem Wert für den feldfreien und somit nicht ionenleitenden Fall nähert. Somit ist die Oxidschichtdicke (d) spannungsabhängig, da ein Schichtwachstum

nur beim Überschreiten einer von der Sprungaktivierung abhängigen Mindestfeldstärke zu beobachten ist. Dieser Zusammenhang wird durch das Anodisierverhältnis (A_v) wiedergegeben:

$$A_v = E_{\min}^{-1} = d_{\max} \cdot \Delta U^{-1}$$

Aufgrund der hohen Ionenmobilität kommt es sowohl an der Metall-Metalloxid-Grenzfläche als auch an der Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche zur Bildung von Aluminiumoxid^{63,66,67,68}. So wandert ungefähr die Hälfte der an der Metallanode gebildeten Aluminiumkationen zur Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche und bildet dort mit den Sauerstoffanionen neben amorphem auch mikrokristallines Aluminiumoxid. Die andere Hälfte der gebildeten Kationen setzt sich mit zur Anode gewanderten Hydroxid- und Oxidionen zu amorphem Aluminiumoxidhydrat um.

2.1.2 Poröses Aluminiumoxid

2.1.2.1 Eigenschaften poröser Aluminiumoxidschichten

Die anodische Oxidation von Aluminium in alkalischen und insbesondere in sauren Elektrolyten wie Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Chromsäure führt zur Bildung eines porösen 2-Schichtsystems⁶³. Dieses setzt sich aus einer kompakten Barrierschicht und einer geordneten porösen Schicht zusammen (Abb. 2-2).

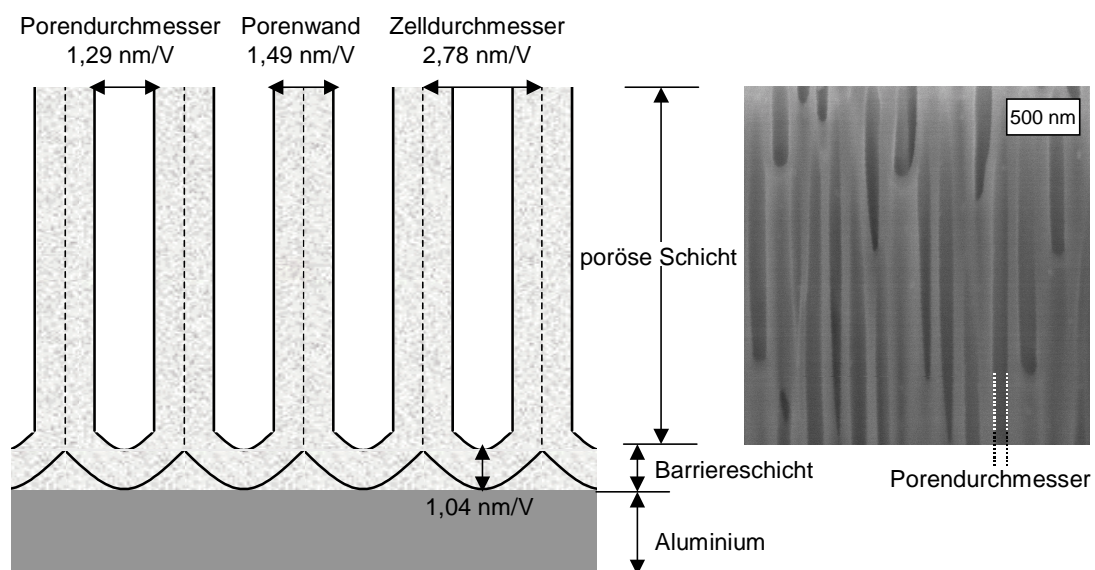


Abb. 2-2: Schematischer Aufbau⁶⁴ sowie REM-Aufnahme⁶⁹ des Querschnitts einer Aluminiumoxidmembran.

Die in Abb. 2-2 (S. 8) dargestellte ideale Porengeometrie einer Aluminiumoxidmembran kann mit den Reaktionsparametern variieren⁶⁴. Die Barrierschicht weist mit $0,8-1,2 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ im Vergleich zur Oxidation in neutralen Elektrolyten eine geringere Schichtdicke auf und ist in Relation zu erreichbaren Gesamtschichtdicken von bis zu mehreren hundert Mikrometern vernachlässigbar^{63,64}. Die Dicke der porösen Schicht ist hingegen ausschließlich von der Stromdichte und somit bei konstantem Strom von der Anodisierdauer abhängig.

Die senkrecht zur Barrierschicht parallel zueinander verlaufenden Poren besitzen einen spannungsabhängigen Durchmesser von $1,0-1,5 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$. Dabei sind Porendurchmesser von 5-250 nm und Porendichten von $10^9-10^{11} \text{ cm}^{-2}$ realisierbar⁷⁰.

Die Parallelität der Porenanordnung wird in der REM-Aufnahme einer mit Hilfe eines Galliumionenstrahls geätzten 60 V-Membrankante deutlich (Abb. 2-2, S. 8).

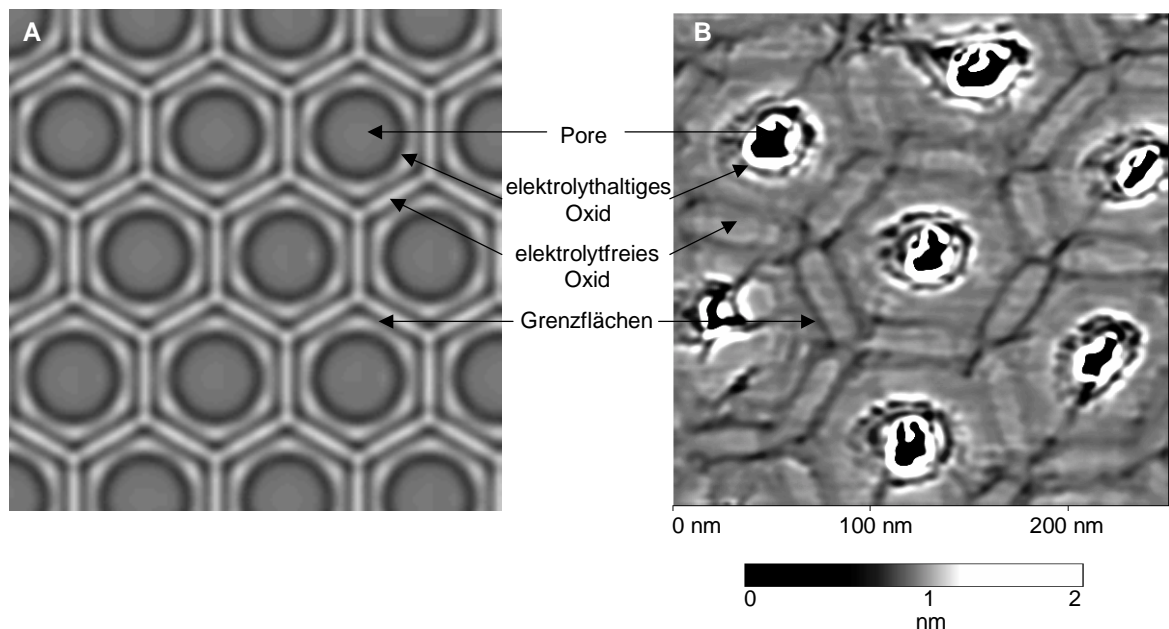


Abb. 2-3: Schematische Darstellung der Aluminiumoxidmembranoberfläche (A), AFM-Aufnahme einer 40 V-Aluminiumoxidmembran (B).

Die in Abb. 2-3 (A) dargestellte ideale hexagonale Porenanordnung wird nur bei wenigen Prozessparameterkombinationen realisiert. So zeigen in Oxalsäure bei 40 V hergestellte Membranen überwiegend hochgeordnete Bereiche.

Die anodische Oxidation in Schwefelsäure führt bei 18,7 V zu einem hohen Grad an Ordnung, der jedoch deutlich unter dem der 40 V-Oxalsäuremembranen liegt⁷¹. Dabei hat sich gezeigt, dass eine mäßige Volumenausdehnung während des Oxidwachstums Voraussetzung für eine hohe Porenordnung ist. Weiterhin bedingt eine geringe Porennukleation

große Bereiche hoher Ordnung. Das gleichzeitige Auftreten zahlreicher Porenkeime verursacht hingegen mehrere kleine hexagonale Bereiche, die untereinander keine Ordnung aufweisen⁷².

Die AFM-Aufnahme einer porösen 40 V-Membran in Abb. 2-3 (S. 9) zeigt nach dem Entfernen der Barrierschicht sehr deutlich Bereiche unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Die aus amorphem, unterschiedlich stark hydratisiertem Aluminiumoxid bestehende poröse Schicht weist ebenso wie die kompakte Barrierschicht im Oxid-Elektrolyt-Grenzgebiet eine elektrolythaltige Randschicht auf. Dabei ist die Dicke dieser Randschicht vom Elektrolyten abhängig und nimmt von Chromsäure über Phosphorsäure und Oxalsäure zur Schwefelsäure zu⁷³. Der Gewichtsanteil der in die Oxidschicht inkorporierten Sulfationen beträgt 8-18 %, der Phosphationen 6-8 %, der Oxalationen 3-9 % sowie der Chromationen 0,1-0,7 %⁷³. Das elektrolytfreie Aluminiumoxid mit einer Böhmitstöchiometrie verbindet die benachbarten Zellen der Membranen⁶⁴.

Die Elektrolyttemperatur hat erheblichen Einfluss auf die Schichteigenschaften⁶³. Bei Temperaturen zwischen 0-5 °C erhält man beim sogenannten Hartanodisieren dicke und mechanisch sehr feste Oxidschichten. Die anodische Oxidation zwischen 60-75 °C führt hingegen zu dünnen und sehr weichen Schichten. Hierbei wird das Aluminiumoxid unmittelbar nach seiner Bildung durch den Elektrolyten nahezu vollständig aufgelöst. Dieser sogenannte Elektropoliervorgang kann somit gezielt zum Reinigen und Glätten von metallischen Oberflächen angewandt werden (vgl. Kap. 4.2.1.1, S. 124).

2.1.2.2 Bildung poröser Aluminiumoxidschichten

Die Ausbildung der porösen Schicht beruht auf dem Zusammenwirken zwischen Oxidbildung und konkurrierender Auflösung durch den Elektrolyten. Somit zählen die Eigenschaften des Elektrolyten, insbesondere dessen Konzentration, das angelegte elektrische Feld sowie die Temperatur zu den wesentlichen Prozessparametern.

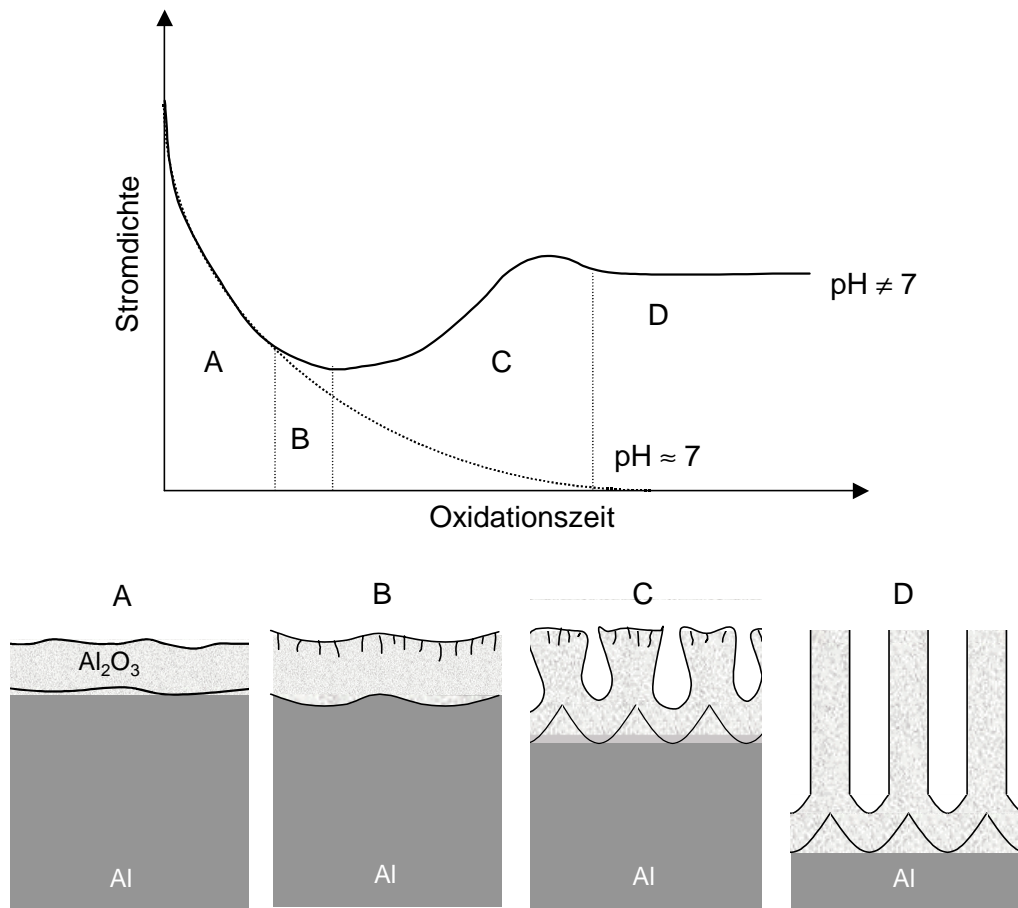


Abb. 2-4: Stromdichteverlauf der porösen Oxidbildung (—) und der Barriereoxidbildung (·····) sowie schematische Darstellung der porösen Oxidbildung^{63,74}.

Vergleicht man den Stromdichteverlauf während der Bildung poröser Schichten mit dem exponentiellen Abfall der Stromdichte bei der Bildung kompakter Oxidschichten, so ist in beiden Fällen zunächst ein Rückgang der Stromdichte zu beobachten (Abb. 2-4)⁷⁴. Ursache hierfür ist in beiden Fällen die Abnahme der elektrischen Feldstärke mit zunehmender Bildung einer kompakten Barriereoxidschicht (Abb. 2-4, A). Während in neutralen Elektrolyten bei einem geringen Reststrom die Oxidbildung zum Erliegen kommt, steigt die Stromdichte bei der Bildung poröser Oxidschichten nach Erreichen eines Minimums auf einen konstanten Wert an. Die sich zunächst in der wachsenden Oxidschicht bildenden Fehlstellen (Abb. 2-4, B) vergrößern sich durch den Angriff des Elektrolyten unter Ausbildung erster Poren (Abb. 2-4, C). Durch die partielle Oxidauflösung kommt es zu dem beobachteten Anstieg der Stromdichte, wobei im Zustand des stationären porösen Oxidwachstums eine konstante Stromdichte vorliegt (Abb. 2-4, D).

D. D. Macdonald sieht in einer Konzentration von Kationenleerstellen an der Metall-Metalloxid-Grenzfläche die Ursache für eine Porenbildung⁷⁵.

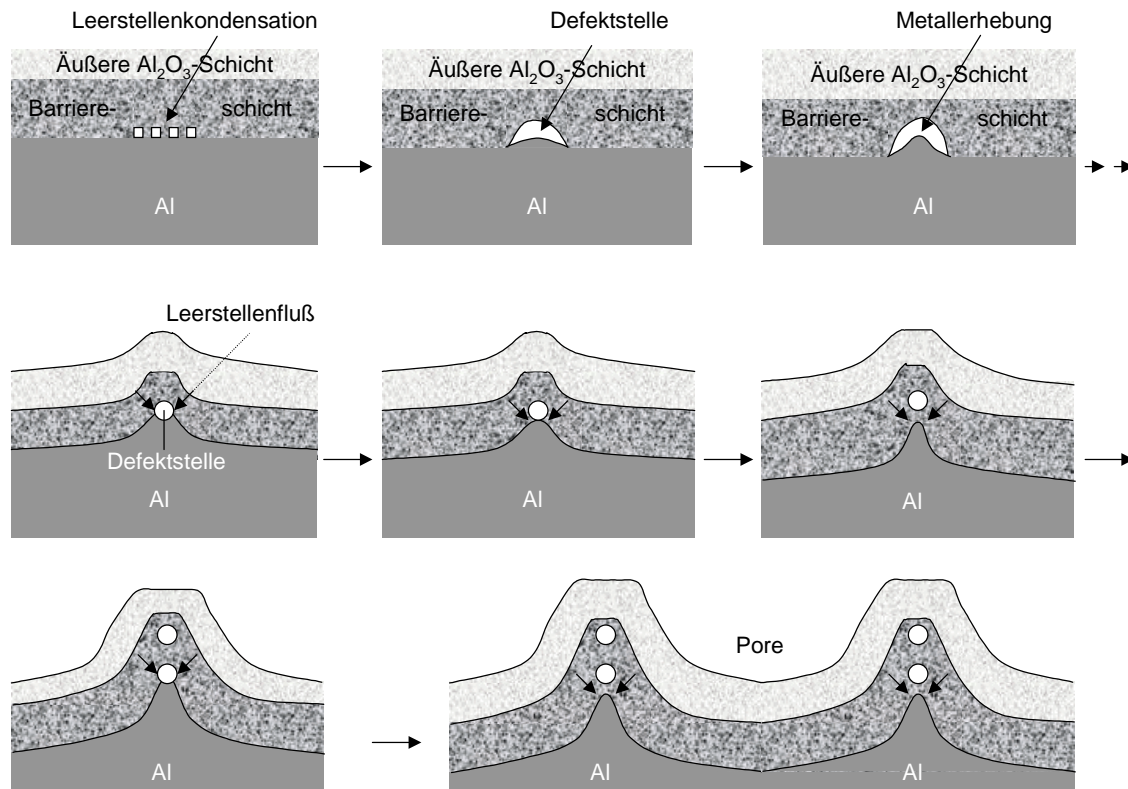


Abb. 2-5: Schematische Darstellung der Porenbildung durch einen Leerstellenkondensationsmechanismus nach Macdonald⁷⁵.

Die Leerstellen wandern unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zur Anodenoberfläche, so dass im Bereich der Leerstellenkondensation der Kontakt zwischen Anode und Oxidschicht unterbrochen und somit die weitere Oxidschichtbildung gestört ist (Abb. 2-5). In unmittelbarer Umgebung dieser Kondensationsorte kommt es dagegen zur Oxidbildung, verbunden mit einer Verschiebung der Metall-Metalloxid-Grenzfläche in Richtung der Anode. Dies führt zur Bildung von Metallerhebungen, die von ersten Poren umgeben sind. Während es an den Metallerhebungen zur weiteren Leerstellenkondensation kommt, bedingt die fortschreitende Oxidbildung der Umgebung ein sich verstärkendes elektrisches Feld unterhalb der Fehlstelle. Dies führt dort zur Oxidbildung, so dass sich die Fehlstelle von der Metall-Metalloxid-Grenzfläche entfernt. Erneute Leerstellenkondensation an der Metallerhebung bedingen ein Fortschreiten des Prozesses.

Nach J. P. O' Sullivan und G. C. Wood kommt es zur Porenbildung als Folge einer feldunterstützten Oxidauflösung in Bereichen geringerer Oxidschichtdicke⁶⁴.

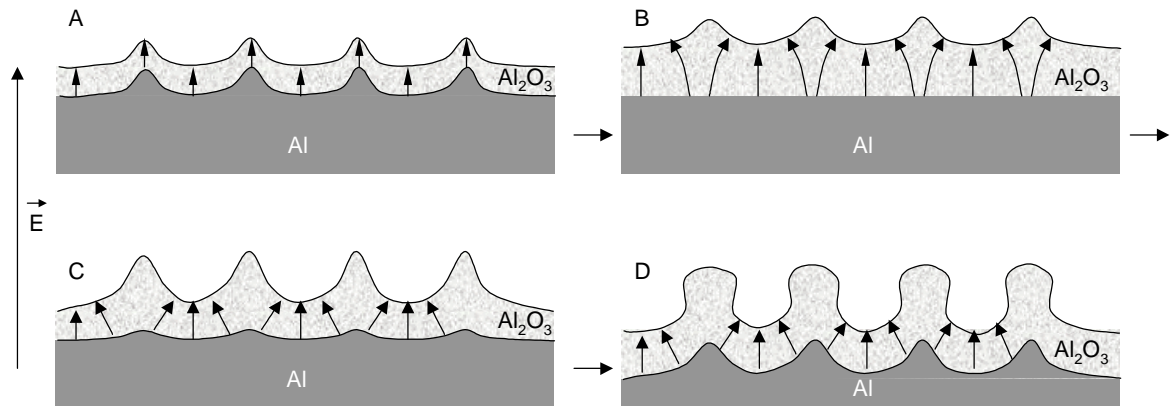


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der Porenbildung unter dem Einfluss des elektrischen Feldes⁷³.

Ausgehend von einer inhomogenen, mit einer Oxidschicht bedeckten Aluminiumoberfläche (Abb. 2-6, A) kommt es im Bereich von Metallerhebungen aufgrund der dort erhöhten Stromdichte zur verstärkten Oxidbildung (Abb. 2-6, B). Die angrenzenden Bereiche mit einer geringeren Schichtdicke verfügen über eine höhere elektrische Feldstärke. Die hohen Feldstärken bedingen eine Polarisation und somit Verzerrung des Aluminiumoxidgitters in Feldrichtung. Diese feldinduzierte Gitterdeformation unterstützt die Auflösung des Oxids durch den Elektrolyten im Bereich geringer Schichtdicken (Abb. 2-6, C). Die dabei konkurrierende Oxidauflösung und -bildung führt zu Poren, deren elektrische Felder miteinander in Wechselwirkung treten, wodurch es zur Ausbildung geordneter poröser Aluminiumoxidschichten kommt (Abb. 2-6, D).

Die zur elektrischen Feldstärke proportionale Oxidauflösung erklärt auch die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Anodisierspannung⁶⁴. Das elektrische Feld ist im Bereich der konkaven Porenbasis inhomogen und nimmt in Richtung Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche zu. Aus Abb. 2-7 (S. 14) wird ersichtlich, dass mit abnehmendem Porendurchmesser und somit zunehmender Krümmung der Porenbasis die Feldliniendichte an der Elektrolytgrenzfläche zunimmt. Folge der erhöhten Feldstärke ist eine verstärkte Oxidauflösung bis der für die angelegte Spannung charakteristische Gleichgewichtswert erreicht wird. Dagegen verringert sich die feldunterstützte Oxidauflösung für einen gegenüber dem Gleichgewichtszustand vergrößerten Porendurchmesser. Zwischen dicht benachbarten Poren kompen-

sieren sich die horizontalen Anteile des elektrischen Feldes, wohingegen sich die vertikalen Anteile verstärken (Abb. 2-7). Dies bedingt eine verstärkte Oxidbildung zwischen den Poren bis zum Erreichen des Porengleichgewichtsabstandes.

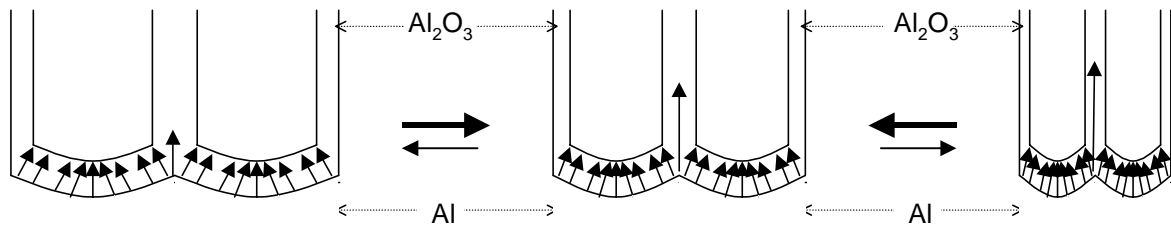


Abb. 2-7: Gleichgewichtseinstellung des Porendurchmessers und -abstandes in Abhängigkeit von der Feldliniendichte⁶⁴.

2.2 Darstellung und Charakterisierung von Aluminiumoxidmembranen

Die Darstellung der Aluminiumoxidmembranen erfolgte durch anodische Oxidation von Aluminiumsubstraten zunächst in Anlehnung an die Arbeiten von T. Sawitowski und M. Kröll^{70,76,77}. Dabei wurden die Substrate in einer auf 70-75 °C erwärmten Chromsäure gereinigt und anschließend bei Spannungen zwischen 10-17 V elektropoliert. Die so vorbehandelten Aluminiumbleche und -folien wurden in Abhängigkeit von der gewünschten Membrangeometrie bei 0 °C und Spannungen zwischen 15-80 V in geeigneten protischen Elektrolyten anodisiert. Nach dem Ablösen der Oxidschicht vom Metallblech, beziehungsweise nach der vollständigen Oxidation der verbliebenen Aluminiumfolie in einer Bromlösung, erhielt man hochtransparente Aluminiumoxidmembranen.

Auf diese Weise hergestellte Membranen wurden rasterkraftmikroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Darstellung dünner poröser Oxidschichten mittels kurzer Anodisierungszeiten von weniger als drei Stunden zu Membranen führt, deren Oberseiten zunächst keine Porenstruktur zeigen (Abb. 2-8-A).

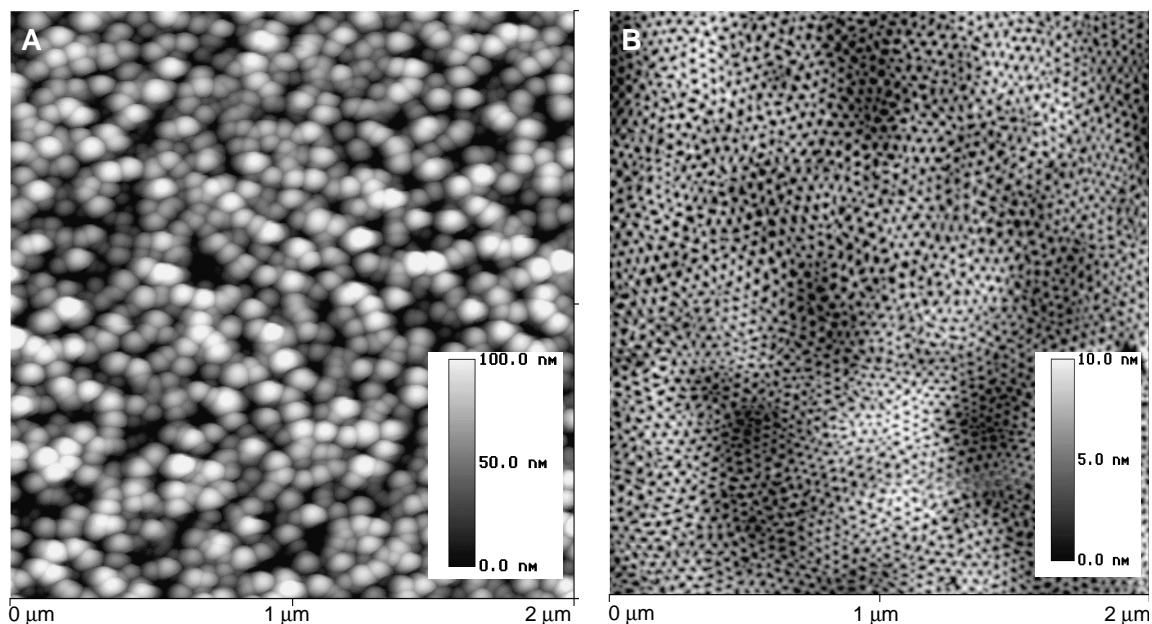


Abb. 2-8: AFM-Aufnahme der Oberseite einer unbehandelten (A) und einer ionenstrahlgeätzten (B) 20 V-Aluminiumoxidmembran (Anodisierungsdauer: 30 min).

Die Oberfläche ist mit einer gelartigen Aluminiumoxidhydroxidschicht belegt und hinsichtlich ihrer Topographie ausgesprochen inhomogen. Mit Hilfe eines Argon-Ionenstrahls (Strahlenergie: 4,5 keV) wurde in einem Winkel von 2 ° die Oberfläche der Probe abgetragen. Bereits nach einer Ätzdauer von einer Minute sind rasterkraftmikroskopisch erste Poren zu erkennen. Die AFM-Aufnahme in Abb. 2-8-B (S. 15) zeigt die erwartete Porenstruktur einer 20 V-Membranoberseite, die nach zehnminütigem Ionenstrahlätzen die gesamte gelartige Oxidhydroxidschicht verloren hat.

2.2.1 Optimierung und Charakterisierung der Membranoberfläche

Da für die Verwendung von Aluminiumoxidmembranen als Matrixmaterial eine offene Porenstruktur erforderlich ist und das Entfernen der porenverdeckenden Schicht mittels eines hochenergetischen Ionenstrahls auf kleine Millimeterbereiche beschränkt ist, war es unerlässlich, eine Alternative zum Ionenstrahlätzen zu finden.

Es gelang weder durch Plasmaätzen unter Argon oder Luft noch durch Tempern der Proben bis 350 °C die störende Schicht zu entfernen.

Chemisch wurde zunächst versucht, die Störschicht mittels einer 20 %igen Phosphorsäure bei Raumtemperatur aufzulösen. Phosphorsäure dieser Konzentration wurde in der Vergangenheit zum Auflösen kompakter Barrierschichten verwendet⁷⁶. Die Membranoberseiten wurden zwischen 10-45 Minuten der Säure ausgesetzt. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Oberflächen zeigen, dass unterhalb einer Kontaktzeit von 25 Minuten die Oxidhydroxidschicht nur partiell angegriffen wird und oberhalb dieser Zeit die Membranen bis zu 600 nm große Löcher aufweisen. Versuche, die Störschicht mit 10 %iger Salzsäure bei Reaktionszeiten zwischen 3-30 Minuten aufzulösen, führten ebenso nicht zum Ziel. Es zeigte sich jedoch, dass unter Verwendung einer 5 %igen Salzsäure bei einer Reaktionsdauer von 60 Minuten ein nahezu vollständiges Auflösen der Aluminiumoxidhydroxidschicht möglich ist. In Abb. 2-9-A (S. 17) sind die Porenöffnungen einer 20 V-Membran nach dem Entfernen der Störschicht deutlich zu erkennen.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von elektropolierten Aluminiumsubstraten weisen ebenfalls auf eine Belegung der Metalloberfläche mit einer weichen Aluminiumoxidhydroxidschicht hin. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die weiche Oxidschicht durch den Elektropolierprozess hervorgerufen wird. Bei der anodischen Oxidation bildet sich zwischen dieser und der Metalloberfläche die poröse Aluminiumoxidschicht

aus, so dass die weiche Schicht auf der Oberfläche der wachsenden porösen Schicht bestehen bleibt. Nur bei Anodisierungszeiten, die deutlich über 3 Stunden liegen, kann diese Störschicht teilweise durch Wechselwirkung mit dem Elektrolyten aufgelöst werden.

Aus diesem Grunde wurden Versuche unternommen, die weiche Oxidschicht unmittelbar nach dem Elektropolieren zu entfernen. Dies ist mit Hilfe einer auf 70-75 °C erwärmten Chromsäure möglich. Bereits bei einer Reaktionsdauer von 5 Minuten ist ein Großteil der dünnen und weichen Oxidschicht aufgelöst. Die AFM-Aufnahme in Abb. 2-9-B zeigt die Oberfläche einer 20 V-Aluminiumoxidmembran, deren Substrat nach dem Elektropolieren mit Chromsäure behandelt wurde.

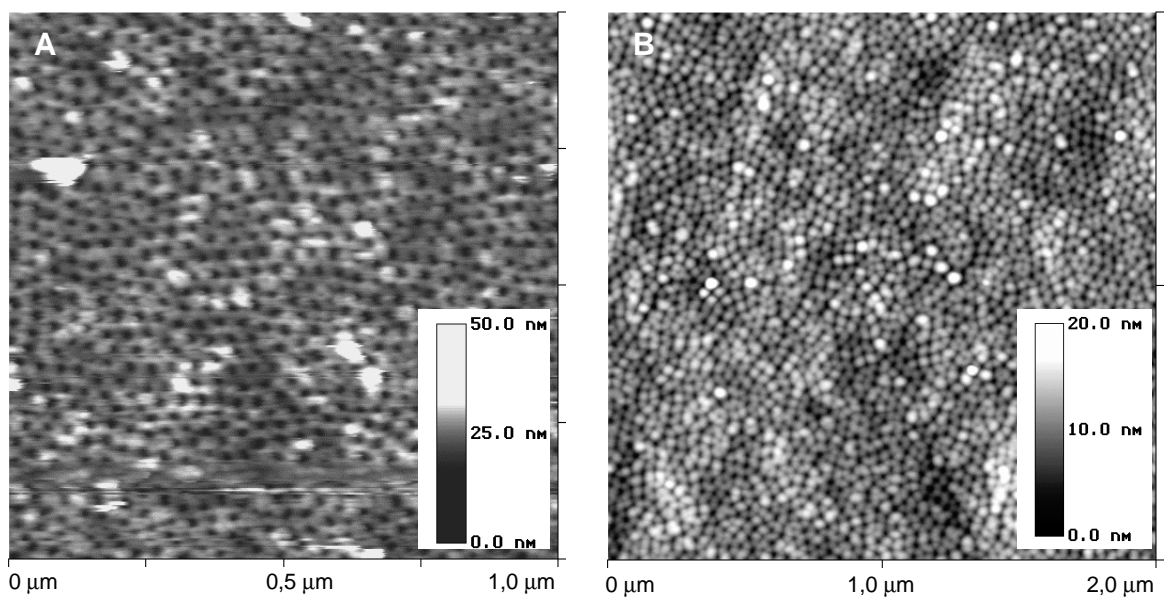


Abb. 2-9: AFM-Aufnahme einer mit 5 %iger Salzsäure behandelten 20 V-Aluminiumoxidmembranoberfläche (A) und einer 20 V-Membranoberseite (B), deren Aluminiumsubstrat vor dem Anodisieren mit Chromsäure behandelt wurde.

Somit ist es auf zwei unterschiedlichen Wegen gelungen, sehr dünne (Schichtdicke $< 10 \mu\text{m}$) und dennoch großflächig offenporige Aluminiumoxidmembranen herzustellen.

2.2.2 Optimierung und Charakterisierung der Porengeometrie

Bereits T. Sawitowski hat bei rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen der Porengeometrie beobachtet, dass die Porendurchmesser von ionenstrahlgeätzten Aluminiumoxidmembranen im Vergleich zu unbehandelten Membranen um ca. 65 % größer sind und im Vergleich zu transmissionselektronenmikroskopisch bestimmten Durchmessern um ca.

13 % kleiner sind⁷⁰. Dabei ist die 13 %ige Abweichung gegenüber der Transmissionselektronenmikroskopie nicht durch die Probe bedingt, sondern auf einen verfahrensbedingten Abbildungsfehler der Rasterkraftmikroskopie zurückzuführen⁷⁸.

Die verbleibende Diskrepanz in der Porengeometrie zwischen ionenstrahlgeätzten und unbehandelten Membranen wurde bislang durch eine Quellung der Porenwand im Bereich der Membranoberfläche erklärt⁷⁰. Danach würde die durch Wechselwirkung mit dem Elektrolyten gebildete Quellschicht aus hydratisierten Aluminiumoxiden die beobachtete Verkleinerung des Porendurchmessers verursachen und durch den Ionenstrahl abgetragen werden. Rasterkraftmikroskopisch wäre somit die darunter liegende Gleichgewichtsgeometrie der Poren zu beobachten.

Die Reaktionszeit der Membranoberfläche mit dem wässrigen Elektrolyten und somit die Anodisierungsdauer sollte das Ausmaß der Quellung beeinflussen, so dass bei sehr kurzen Anodisierungszeiten von 30 Minuten eine Porenverkleinerung durch Quellung nicht oder nur in geringem Umfang beobachtet werden sollte. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von kurzzeitig anodisierten Membranen haben jedoch gezeigt, dass die hauptsächliche Ursache für die Porenverkleinerung nicht in einer oberflächlichen Quellung besteht. Porenverkleinerungen konnten bei den untersuchten 20, 40 und 60 V-Aluminiumoxidmembranen, nicht jedoch bei den 15 V-Membranen beobachtet werden.

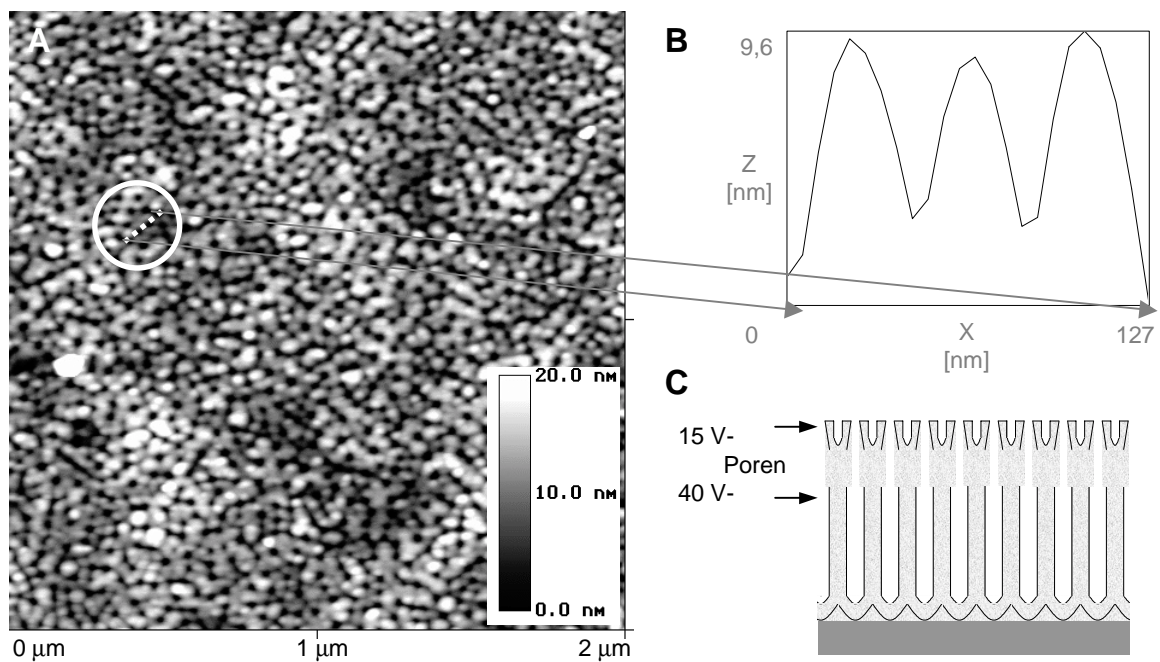


Abb. 2-10: AFM-Aufnahme einer 40 V-Aluminiumoxidmembranoberseite (A), Rasterlinienprofil (B) sowie schematische Darstellung des Membranquerschnitts (C).

Abb. 2-10-A (S. 18) zeigt die AFM-Aufnahme einer nicht ionenstrahlgeätzten 40 V-Aluminiumoxidmembran, deren oberflächliche Porengeometrie mit Hilfe des Rasterlinienprofils (Abb. 2-10-B) bestimmt werden kann. Auf der Grundlage einer idealen Porengeometrie (vgl. Kap. 2.1.2.1, S. 8) resultiert aus dem vorliegenden Zelldurchmesser von 42 nm lediglich eine 15 V-Geometrie, obwohl die Membran bei einer Spannung von 40 V anodisiert wurde. Die schematische Darstellung in Abb. 2-10-C verdeutlicht, wie die oberflächliche 15 V-Porengeometrie die eigentlichen 40 V-Poren verdeckt.

Untersuchungen von elektropolierten Aluminiumsubstraten zeigen, dass die Ursache für das oberflächliche Überlagern der porösen Basisschicht mit einer weiteren porösen Schicht, die eine nicht der Anodisierspannung entsprechende Porengeometrie besitzt, im Elektropolierprozess zu suchen ist. Aus der AFM-Aufnahme in Abb. 2-11-A eines bei einer Spannung von 15 V elektropolierten und anschließend mit Chromsäure behandelten Aluminiumsubstrats geht hervor, dass durch das Elektropolieren die Metalloberfläche regelmäßige Vertiefungen aufweist. Deren Geometrie ist ebenso von der Elektropolierspannung abhängig wie die Porengeometrie der Aluminiumoxidmembranen von der Anodisierspannung.

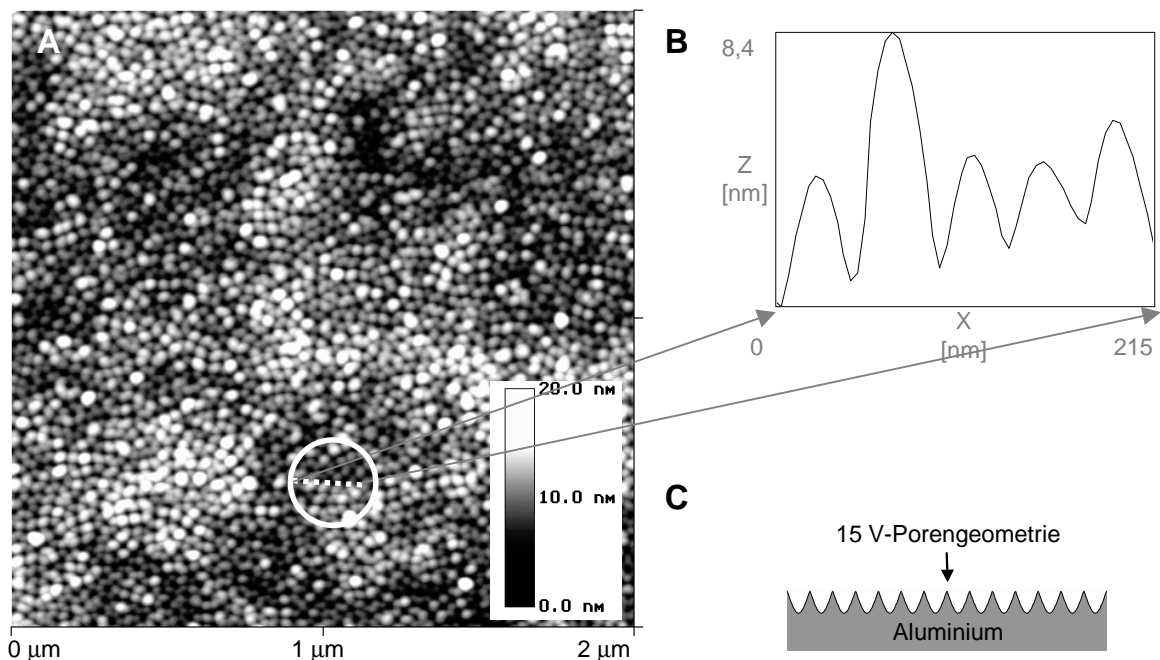


Abb. 2-11: AFM-Aufnahme der Oberfläche eines bei 15 V elektropolierten Aluminiumsubstrats (A), Rasterlinienprofil (B) sowie schematische Darstellung des Substratquerschnitts (C).

Aus dem Rasterlinienprofil in Abb. 2-11-B (S. 19) geht für die Vertiefungen des Substrats eine 15 V-Geometrie hervor. Wird ein solches Substrat anschließend bei größeren Spannungen als die Elektropolierspannung anodisiert, entsteht trotz der höheren Spannung zunächst aufgrund der vorgegebenen Metallvertiefungen eine poröse 15 V-Schicht. Mit Fortschreiten des Anodisierungsprozesses kommt es zur Gleichgewichtseinstellung der Oxidbildung. Dabei bildet sich zwischen der Metallanode und der porösen 15 V-Schicht die eigentliche poröse Oxidschicht mit einer der Anodisierungsspannung entsprechenden Porengeometrie. Für eine 40 V-Aluminiumoxidmembran ist dieses in Abb. 2-10-C (S. 18) schematisch dargestellt.

Die durch die Elektropolierspannung in ihrer Porengeometrie bestimmte oberflächliche Oxidschicht stört die regelmäßige und definierte Porenanordnung der Membranen und somit die Verwendung dieser Systeme als definierte Matrix. Der Effekt der Porenverkleinerung im Bereich der Membranoberfläche tritt nicht auf, falls Elektropolier- und Anodisierungsspannung übereinstimmen. Da beim Elektropolieren jedoch sehr hohe Stromdichten auftreten, waren Elektropolierspannungen über 20 V nicht realisierbar.

Das Entfernen der oberflächlichen porösen Schicht mittels eines hochenergetischen Ionenstrahls ist zwar möglich, jedoch auf kleine Millimeterbereiche beschränkt, so dass hier ein anderer Lösungsansatz wünschenswert ist.

Eine Porenverkleinerung im Oberflächenbereich der Aluminiumoxidmembranen ist zu verhindern, indem zunächst die bei 15 V elektropolierten Aluminiumsubstrate nach der Chromsäurebehandlung bei der gewünschten Spannung mindestens für 30 Minuten anodisiert werden. Dabei bildet sich bereits eine von der Anodisierungsspannung abhängige poröse Schicht, die man anschließend in Chromsäure vollständig auflöst. Das verbleibende Aluminiumsubstrat weist nun jedoch Metallvertiefungen auf, deren Geometrie nicht mehr der Elektropolierspannung, sondern der Anodisierungsspannung entspricht (Abb. 2-12, S. 21). So beobachtet man bei einer Voranodisierungsspannung von 40 V (60 V) einen Zelldurchmesser von 105 nm (149 nm) und somit unter Annahme idealer Verhältnisse eine 38 V (54 V) Geometrie der Metallvertiefungen.

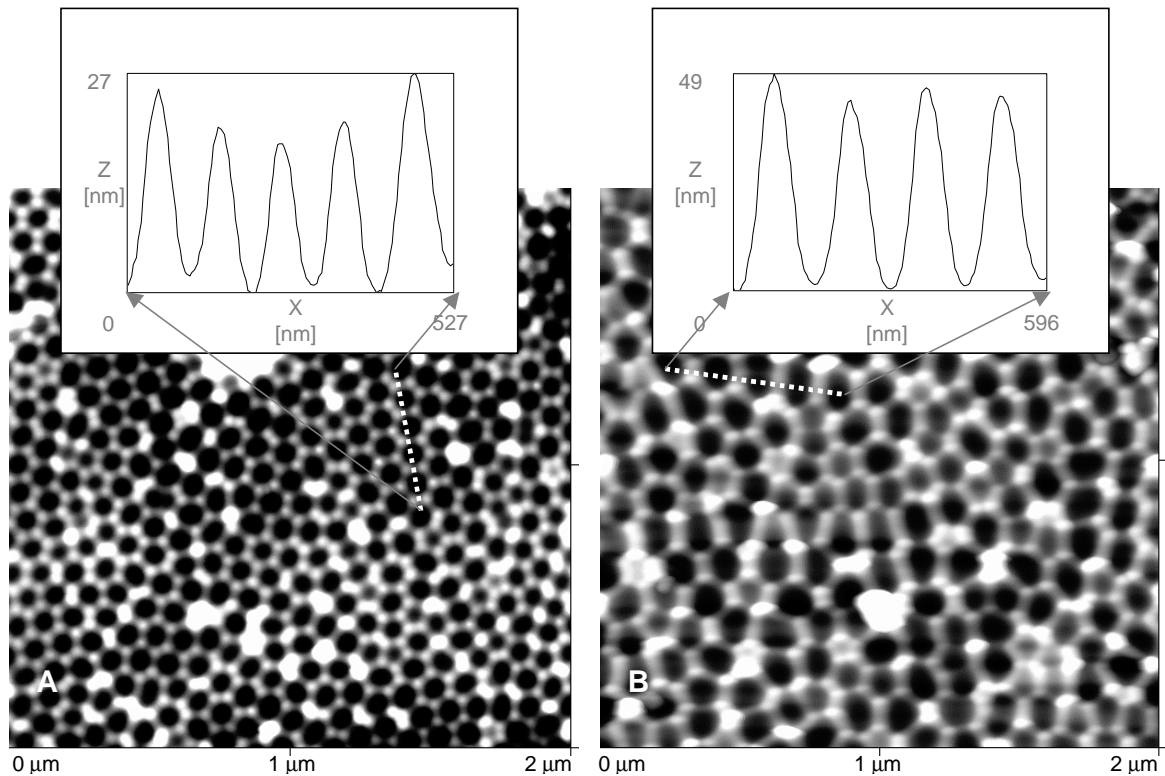


Abb. 2-12: AFM-Aufnahmen mit Rasterlinienprofil von Aluminiumsubstraten nach dem Entfernen der beim Voranodisieren gebildeten 40 V-(A) bzw. 60 V-Oxidschicht (B).

Erneutes Anodisieren führt zu Aluminiumoxidmembranen, deren Porengeometrie auch im Oberflächenbereich ausschließlich durch die Anodisierspannung bestimmt ist. In Abb. 2-13-A, S. 22) wird die AFM-Aufnahme einer solchen bei 15 V elektropolierten und bei 40 V voranodisierten 40 V-Aluminiumoxidmembran gezeigt. Mit einem Zelldurchmesser von 104 nm liegt somit eine 37 V-Porengeometrie vor, die unter Berücksichtigung nicht idealer Verhältnisse sehr gut mit der Anodisierspannung von 40 V übereinstimmt (Abb. 2-13-B).

Somit ist es gelungen, die Ursache für die oberflächliche Porenverkleinerung nicht ionenstrahlgeätzter Membranen zu finden sowie diese Störung durch einen erweiterten Herstellungsprozess zu unterbinden.

Zur gleichzeitigen Vermeidung einer gelartigen Aluminiumoxidhydroxidschicht auf der Membranoberfläche und einer oberflächlichen Porenverkleinerung sind die Aluminiumsubstrate zusätzlich nach dem Elektropolieren mit Chromsäure zu behandeln und anschließend vorzuanodisieren, um nach Entfernen der gebildeten Oxidschicht mittels Chromsäure, wie literaturbeschrieben^{77,76}, anodisiert zu werden.

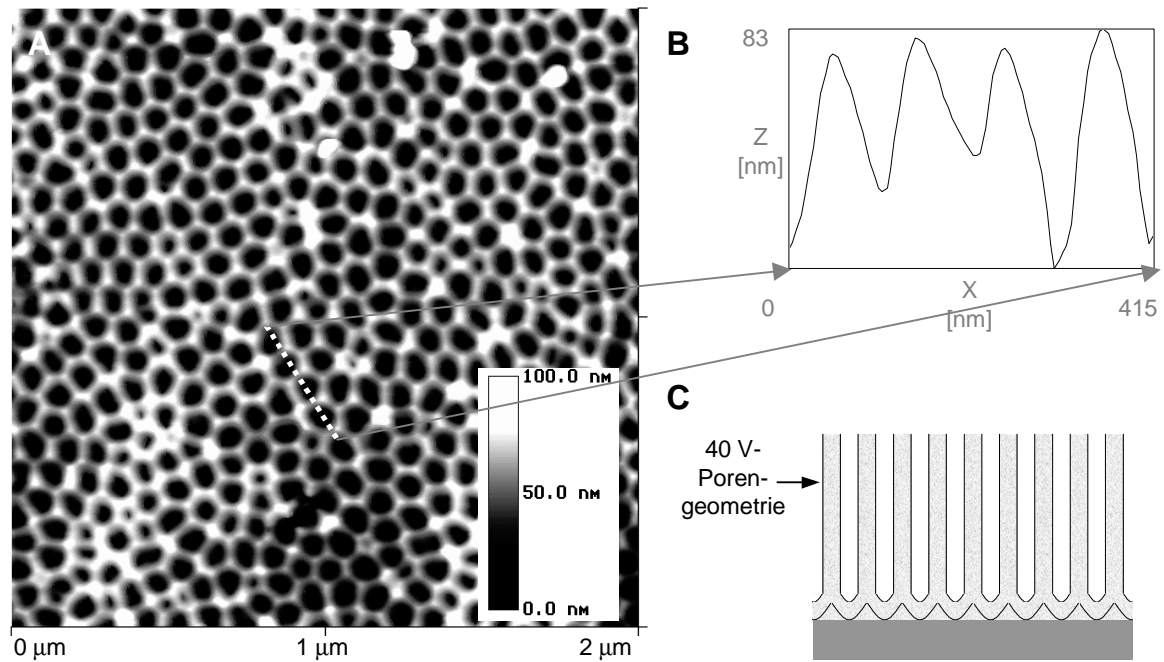


Abb. 2-13: AFM-Aufnahme einer bei 40 V voranodisierten 40 V-Aluminiumoxidmembran-oberseite (A), Rasterlinienprofil (B) sowie schematische Darstellung des Membranquerschnitts (C).

2.2.3 Entfernung und Charakterisierung der Barrierschicht

Die Verwendung von nanoporösen Aluminiumoxidmembranen als Matrix für licht-emittierende und halbleitende Materialien erfordert aus Gründen der Darstellung, Charakterisierung und elektrischen Kontaktierung dieser Systeme eine vollständige Entfernung der Barrierschicht. Zudem ist für eine homogene Füllung der Membranporen das Vorliegen einer beidseitig offenporigen Matrix erforderlich.

Bei einseitig oxidierten Substraten wird zunächst die nicht oxidierte Aluminiumseite durch eine methanolische Bromlösung oxidativ aufgelöst, wobei die Barrierschicht an der Membranunterseite zurückbleibt (Abb. 2-14-A, S. 23). Im Gegensatz zu Membranen, die durch beidseitige Oxidation von Substraten, verbunden mit einer Spannungsreduzierung und abschließendem Ablösen vom Substrat im sauren Medium, hergestellt werden, wird hier die Barrierschicht nicht angegriffen. Entsprechend der konkav gekrümmten Poren-basis stellt sich die Oberfläche der Barrierschicht an der Membranunterseite aus dicht gepackten und konvex gekrümmten Erhebungen dar (vgl. Abb. 2-2, S. 8).

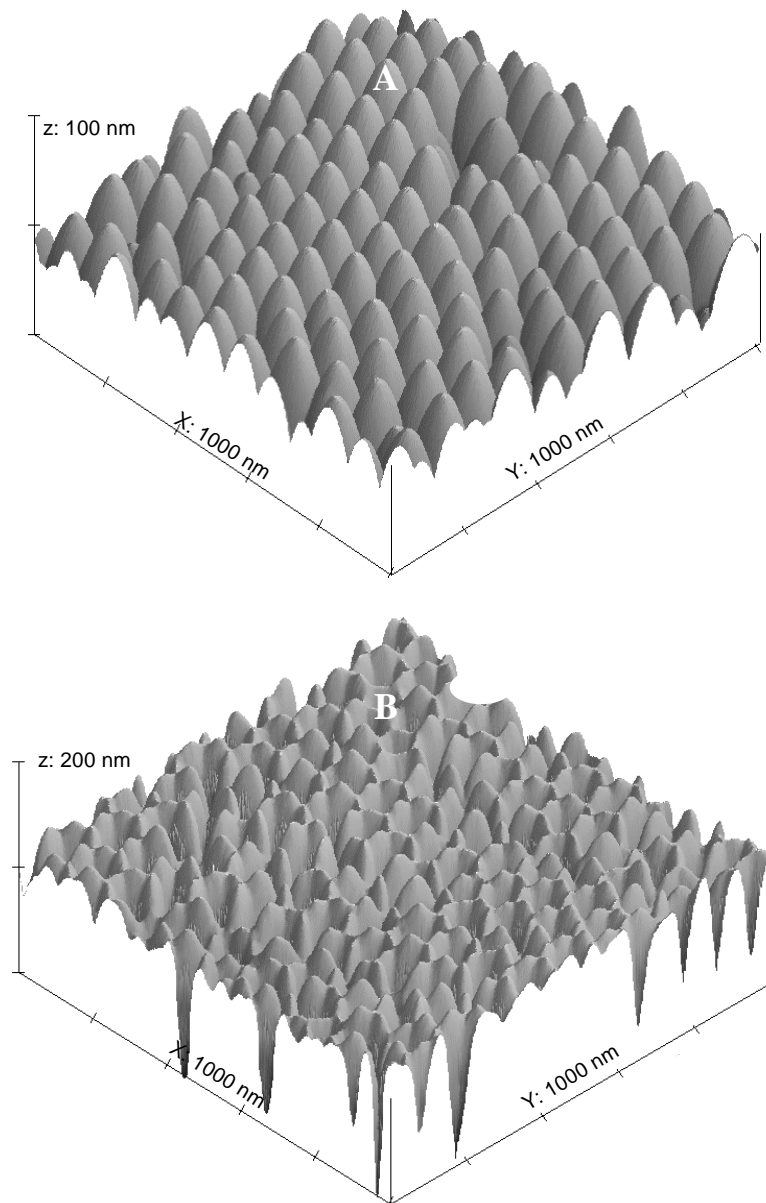


Abb. 2-14: Dreidimensionale Darstellung der AFM-Aufnahme einer 40 V-Aluminiumoxid-membranunterseite mit (A) und ohne (B) Barrierschicht.

Das Auflösen der Barrierschicht bzw. Öffnen der Poren muss zur Erhaltung der porösen Schicht von der Membranunterseite her erfolgen und sollte aufgrund des amphoteren Charakters des Aluminiumoxids durch eine Reaktion sowohl mit Säuren als auch Basen möglich sein. So wird von einer 0,1 molaren Kaliumhydroxidlösung in 1,2-Ethandiol oder Wasser die Barrierschicht zwar angegriffen und Poren vereinzelt geöffnet, jedoch kommt es dabei zu einer Quellung der Membran unter gleichzeitigem Porenverschluss⁷⁰.

Ein Öffnen der Poren von der Membranunterseite kann mittels einer 20-25 %igen Phosphorsäure erfolgen^{70,76}.

In der vorliegenden Arbeit konnte trotz zahlreicher Variationen der Konzentration und Reaktionszeit nur eine partielle und keine homogene sowie vollständige Entfernung der Barrierschicht durch Phosphorsäure mittels rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen beobachtet werden.

Es gelang jedoch, Barrierschichten bei Raumtemperatur unter Verwendung von Chromsäure reproduzierbar zu entfernen. Die AFM-Aufnahme in Abb. 2-14-B (S. 23) zeigt die Oberfläche einer 40 V-Aluminiumoxidmembranunterseite nach dem Entfernen der Barrierschicht. Das chemische Ätzen der Membranunterseite bewirkt eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauigkeit.

Da nach dem Entfernen der Barrierschicht die Membranunterseite offenporig ist, kann die Ätzlösung in die poröse Schicht eindringen und durch Ätzen der Porenwand die Poren aufweiten bzw. die gesamte Membran auflösen. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, die erforderliche Ätzdauer genau zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden unterschiedlich lang mit Chromsäure behandelte Membranen mit gleicher Charakteristik rasterkraftmikroskopisch betrachtet. Die AFM-Aufnahmen in Abb. 2-15 (S. 25) zeigen exemplarisch, wie die 40 V-Aluminiumoxidmembranunterseite mit zunehmender Kontaktzeit von der Säure angegriffen wird. Erste Veränderungen der ursprünglich dicht gepackten und konvexen Erhebungen sind nach 60 Minuten zu beobachten. So hat sich der Durchmesser der Erhebungen verkleinert. Im Bereich zwischen den Zellen ist eine verstärkte Oxidauflösung an der Grenzfläche chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Aluminiumoxide erkennbar (vgl. Kap. 2.1.2.1 S. 8). Nach 75 Minuten sind die konvexen Erhebungen vollständig aufgelöst und die Aluminiumoxidgrenzflächen deutlich sichtbar. Die Membranunterseite ist über ihre gesamte Fläche offenporig, wobei die Poren noch nicht durch die Säure aufgeweitet sind. Nach 80 Minuten ist eine Vergrößerung des Porendurchmessers zu beobachten, die nach 95 Minuten zu einem Aluminiumoxidnetzwerk führt. Somit beträgt die optimale chemische Ätzdauer einer 40 V-Aluminiumoxidmembran 75 Minuten. AFM-Untersuchungen von Membranen, deren Ätzdauer über diesen Zeitraum hinausging, haben gezeigt, dass durch die eindringende Chromsäure die Poren nicht nur an der Membranunterseite, sondern auch deutlich an der Oberseite der porösen Schicht aufgeweitet werden.

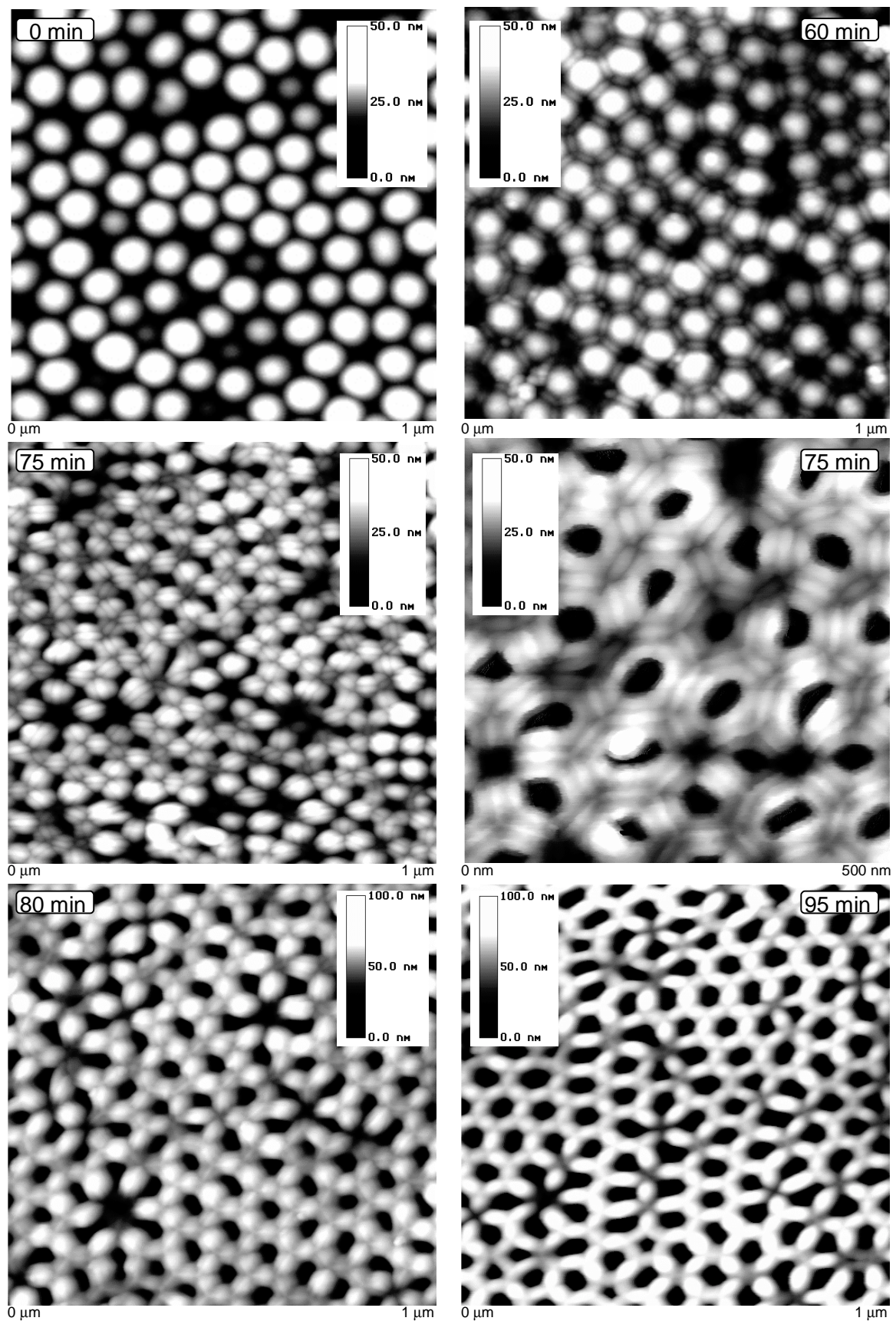


Abb. 2-15: AFM-Aufnahmen von mit Chromsäure behandelten 40 V-Aluminiumoxidmembranunterseiten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Säure.

Da die Dicke der kompakten Barrierschicht mit der Spannung zunimmt, ist die Ätzdauer für jede Anodisierspannung neu zu ermitteln. So hat sich die Barrierschicht einer 15 V-Aluminiumoxidmembran infolge einer geringeren Schichtdicke bereits nach 20 Minuten, die einer 60 V-Membran hingegen erst nach 90 Minuten vollständig aufgelöst (Abb. 2-16).

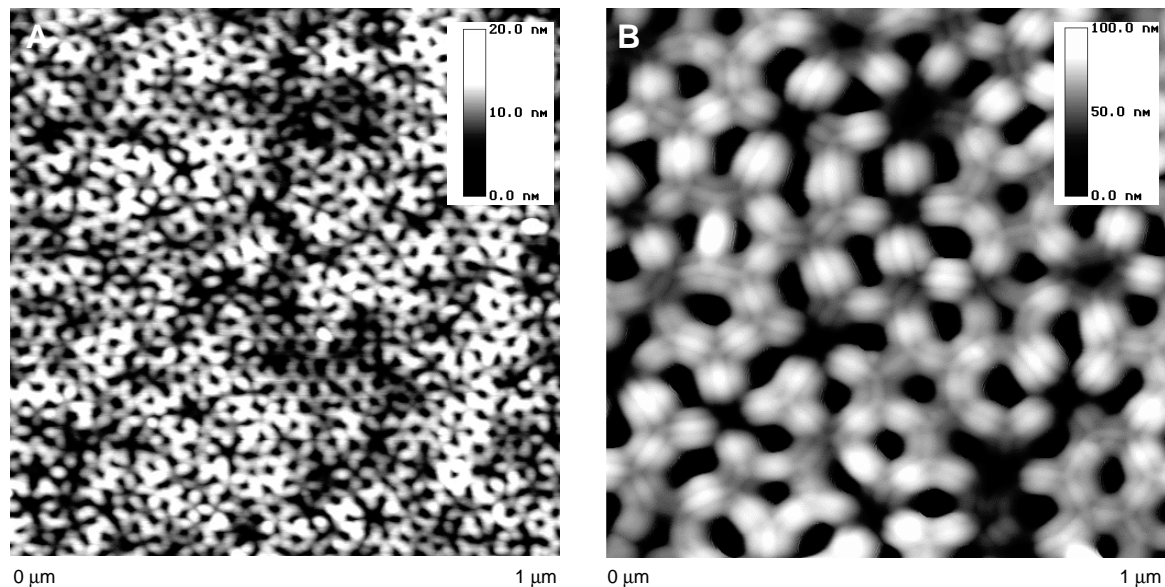


Abb. 2-16: AFM-Aufnahme einer 15 V- (A) und einer 60 V- (B) Aluminiumoxidmembranunterseite nach Entfernen der Barrierschicht.

2.2.4 Zusammenfassung

Der bekannte Darstellungsprozess von porösen Aluminiumoxidmembranen muss zum Erhalt von optoelektronisch anwendungsrelevanten Membranen mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern und einer beidseitig offenen Porenstruktur erweitert werden.

Die Darstellung dünner Membranen mittels kurzer Anodisierzeiten bedingt die Belegung der Membranoberfläche mit einer gelartigen Aluminiumhydroxidschicht, welche die Poren verschließt und zu einer inhomogenen Schichttopographie führt. Diese Störschicht wird bereits während des Elektropolierens der Aluminiumsubstrate ausgebildet und kann nachträglich nur durch Ionenstrahlätzen oder durch eine einstündige Behandlung mit 5 %iger Salzsäure von der Membranoberfläche entfernt werden. Das Auftreten der störenden Oxidhydroxidschicht kann jedoch im Vorfeld der Membranbildung sehr effizient durch eine zusätzliche Behandlung der elektropolierten Aluminiumsubstrate mit 70 °C warmer Chromsäure unterbunden werden.

Weiterhin zeigen die nach dem bisherigen Verfahren dargestellten Membranen im Oberflächenbereich eine unerwünschte Porenverkleinerung, die nicht wie bislang angenommen ausschließlich auf eine Quellung der Porenwand zurückzuführen ist. Ursache hierfür ist die Überlagerung der von der Anodisierspannung bestimmten porösen Basisschicht mit einer zweiten dünnen porösen Schicht, deren Porengeometrie von der Elektropolierspannung abhängig ist. Bei der Darstellung von Oxidschichten mit kleinem Porendurchmesser kann die Bildung von Oxidschichten unterschiedlicher Porengeometrie unter Verwendung gleicher Elektropolier- und Anodisierspannung vermieden werden. Unterscheiden sich beide Spannungen, wie es zur Herstellung von großen Porendurchmessern erforderlich ist, muss zur Erhaltung eines einheitlichen Porendurchmessers das Darstellungsverfahren um zwei Stufen erweitert werden. So ist das elektropolierte und mit Chromsäure nachbehandelte Aluminiumsubstrat zusätzlich bei der gewünschten Anodisierspannung vorzuanodisieren. Die so erhaltene und eine oberflächliche Porenverkleinerung aufweisende Oxidschicht ist in Chromsäure vollständig aufzulösen. Zurück bleibt ein Aluminiumsubstrat mit Metallvertiefungen, deren Durchmesser nicht von der Elektropolier- sondern von der Anodisierspannung abhängig sind. Erneutes Anodisieren der Substrate führt zur Bildung von porösen Aluminiumoxidschichten, die keine von der Elektropolierspannung abhängige oberflächliche Porenverkleinerung aufweisen.

Zur Realisierung der geforderten beidseitig offenporigen Membranstruktur ist die kompakte Barrierschicht zu entfernen. Dieses ist mittels Phosphorsäure oder Kaliumhydroxidlösung nur partiell möglich. Unter Verwendung von Chromsäure gelingt es jedoch, die Barrierschichten ausgesprochen gleichmäßig und reproduzierbar zu entfernen. Dazu bedarf es der exakten Einhaltung der membranspezifischen Ätzdauer, die mit der Schichtdicke und daher mit der Anodisierspannung zunimmt. Ein Überschreiten der Ätzdauer bedingt durch die in die Membran eindringende Chromsäure eine Aufweitung der Poren und schließlich eine Zerstörung der porösen Aluminiumoxidschicht.

3 Lumineszierende Cadmiumsulfid-Aluminiumoxid-Nanokomposite

Durch die direkte Darstellung von Cadmiumsulfid in porösen Aluminiumoxidmembranen gelang es, photolumineszente Nanokomposite zu erzeugen. Dabei wurde der II-VI-Verbindungshalbleiter sowohl durch nasschemische Fällungsreaktionen als auch durch Zersetzung von Single-Source-Precursoren in den Membranporen dargestellt. Zudem wurden kolloidale CdS-Partikel in die oxidische Matrix eingelagert.

3.1 Grundlagen

3.1.1 Lumineszenz

Lumineszenz beschreibt die Emission von elektromagnetischer Strahlung im UV-VIS- und IR-Bereich als Folge einer Energiezufuhr, die nicht dem Wärmeverrat des lumineszenzfähigen Stoffes zugeführt wird^{79,80,81}. Dabei ist die Lumineszenz auf einen elektronischen Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückzuführen.

In Abhängigkeit von der Art der Anregung ist die Lichtemission zu differenzieren. So wird die auftretende Lumineszenzerscheinung bei der Elektrolyse als Galvanolumineszenz, beim Anlegen eines elektrischen Feldes als Elektrolumineszenz, beim Auskristallisieren als Kristallolumineszenz, beim Auflösen von Kristallen als Aquolumineszenz, beim mechanischen Zerkleinern von Kristallen als Tribolumineszenz, beim Anregen mit Ultraschall als Sonolumineszenz, mit Röntgenstrahlung als Röntgenlumineszenz, mit radioaktiver Strahlung als Radiolumineszenz, mit thermischer Energie als Thermolumineszenz und bei der Anregung durch eine chemische Reaktion als Chemolumineszenz benannt. Die durch Absorption von Photonen im UV-VIS-Bereich induzierte Lichtemission wird als Photolumineszenz bezeichnet. Eine weitere Unterteilung der Emissionserscheinung in Fluoreszenz und Phosphoreszenz erfolgt nach der Dauer der Lichtemission nach Beendigung der Anregung. Während bei der Fluoreszenz die Emission innerhalb von 10^{-9} - 10^{-6} s abklingt, ist für die Phosphoreszenz eine langandauernde strahlende Rekombination der promoteden Elektronen und der gebildeten Löcher charakteristisch⁸².

Die Lumineszenzfähigkeit tritt bei tieferen Temperaturen besonders deutlich in Erscheinung, da die zugeführte Energie nicht überwiegend zur Anregung von Schwingungen verbraucht wird. Mit zunehmender Temperatur findet hingegen eine verstärkte Wechsel-

wirkung der gebildeten Ladungsträger mit den Gitterschwingungsquanten statt, so dass die strahlungslose Rekombination dominiert.

3.1.2 Makrokristalline Halbleiter

Durch die Interferenz der Atomorbitale von periodisch angeordneten Kristallbausteinen kommt es zur Bildung von Energiebändern. Partiiell mit Elektronen besetzte Bänder oder vollständig besetzte Bänder, die mit Unbesetzten überlappen, sind für Metalle charakteristisch (Abb. 3-1). Halbleiter zeichnen sich hingegen durch ein bei 0 K voll besetztes Valenzband aus, das durch eine Energiezustandslücke vom energetisch höheren, elektronenleeren Leitungsband getrennt ist. Im Gegensatz zu Isolatoren ist die Bandlücke bei Halbleiter kleiner und kann somit durch äußere Energiezufuhr überwunden werden.

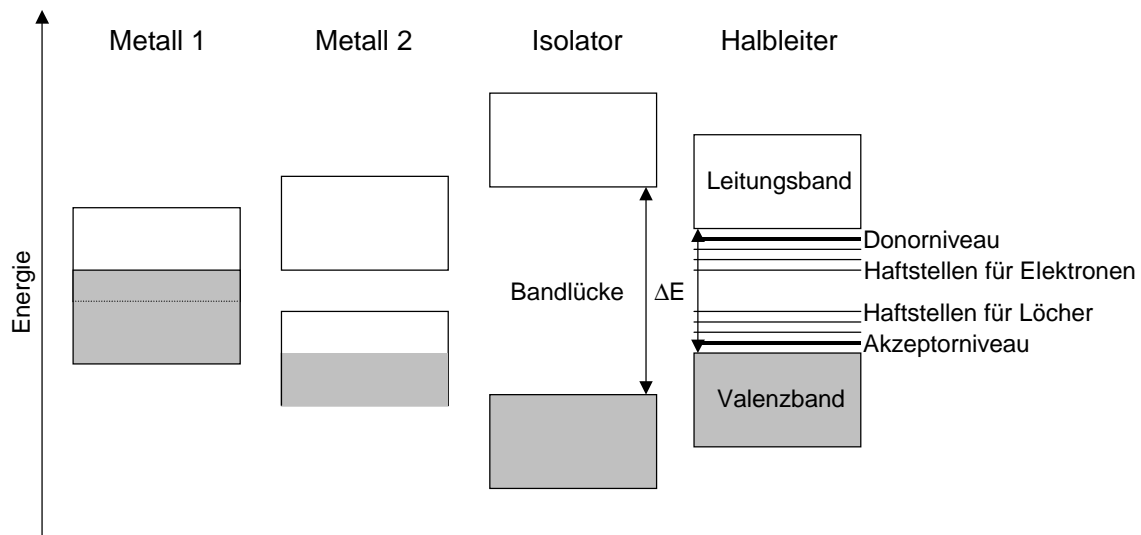


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Metallen, Halbleitern und Isolatoren (elektronenbesetzte Bereiche der Bänder sind grau gekennzeichnet).

Die Energiezufuhr kann thermisch oder durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung erfolgen und ermöglicht den Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband, wodurch eine positive Ladung in Form eines Elektronenlochs im Valenzband zurückbleibt. Neben den Elektronen im Leitungsband bedingen die Löcher im Valenzband die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters, die mit der Zahl der gebildeten Ladungsträger zunimmt. Obwohl die beiden Ladungsträger eines Elektronen-Loch-Paares (Excitons), einer Coulomb-Anziehung unterliegen, können sie sich in den meisten Fällen unabhängig voneinander im Festkörper bewegen. Diese Wechselwirkung ist erst im Bereich des absoluten Nullpunktes in den optischen Spektren detektierbar, da die Bindungs-

energie eines Excitons klein und sein Radius groß ist und es somit bei höheren Temperaturen zur Dissoziation in freie Ladungsträger kommt. In dem in der vorliegenden Arbeit dargestellten II-VI-Verbindungshalbleiter CdS beträgt beispielsweise die Bindungsenergie des Excitons nur etwa 0,05 eV und sein Radius ca. 2,5 nm⁽³⁾. Excitone mit kleiner Bindungsenergie werden als Wannier-Excitone bezeichnet, solche mit starker Bindung zwischen Elektron und Loch als Frenkel-Excitone.

Während im Eigenhalbleiter die Zahl der Elektronen im Leitungsband gleich der Zahl der Löcher im Valenzband ist, unterscheiden sich die Zahlen beider Ladungsträger im Fremddhalbleiter. Dabei bedingt der gezielte Einbau von Elektronendonatoratomen das Auftreten von besetzten Donorniveaus unterhalb der Leitungsbandkante, aus denen Elektronen in einem solchen n-Halbleiter leicht in das Leitungsband übergehen können (Abb. 3-1, S. 29). Die Dotierung mit Elektronenakzeptoren verursacht oberhalb der Valenzbandkante Akzeptorniveaus, die leicht mit Elektronen des Valenzbandes aufgefüllt werden, wobei es zur gleichzeitigen Bildung von Löchern im Valenzband eines solchen p-Halbleiters kommt.

Neben diesen gezielt eingebrachten Akzeptor- und Donatorniveaus gibt es innerhalb der Bandlücke Haftstellenniveaus unterhalb der Leitungsbandkante für Elektronen und oberhalb der Valenzbandkante für Löcher. Diese Traps werden durch Fehlstellen im Kristall, Versetzungen in den Gitterebenen, durch Besetzung von Zwischengitterplätzen oder durch den Einbau von Fremdatomen verursacht und treten wegen der an der Kristalloberfläche gestörten Bindungsverhältnisse bevorzugt an dieser auf³.

Die durch Energiezufuhr im Halbleiter gebildeten Ladungsträger können sowohl aus den Bändern als auch aus den Haftstellen heraus strahlend oder strahlungslos rekombinieren. Ladungsträger, die weit von der Bandkante liegende Energieniveaus, sogenannte tiefe Haftstellen, besetzen, rekombinieren bevorzugt strahlungslos, insbesondere wenn die eingefangenen Elektronen und Löcher räumlich weit voneinander entfernt sind¹⁰⁵. Dabei sind tiefer eingefangene Ladungsträger stärker lokalisiert als solche in flachen Haftstellen. Bei der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern wird die spektrale Lage der Emission durch die Größe der Bandlücke oder bei der Rekombination eingefangener Elektronen und Löcher durch die energetische Lage der Haftstellenniveaus bestimmt. Die Intensität der Lumineszenz wird durch die Art der Bandlücke beeinflusst. So ist zwischen Halbleitern mit direkter und indirekter Bandlücke zu unterscheiden^{79,83,84}. In Abb. 3-2 (S. 31) ist schematisch die Energie der Festkörperorbitale des Valenz- und Leitungsbandes als Funktion des Wellenzahlvektors k dargestellt. Jedem Festkörperorbital ist dabei ein k -Vektor

zuzuordnen, der dem Impuls der Elektronen direkt proportional ist. Da der Elektronenimpuls um etwa 4 Zehnerpotenzen größer als der Photonenimpuls ist, sollten aus Gründen der Impulserhaltung optische Übergänge nur unter Erhaltung des Wellenzahlvektors stattfinden. Dies ist möglich, wenn ein Halbleiter mit direkter Bandlücke vorliegt, bei dem das Maximum der oberen Valenzbandkante den selben Wellenzahlvektor wie das Minimum der unteren Leitungsbandkante besitzt (Abb. 3-2-A). In diesem Fall wird eine Band-Band-Rekombination durch thermische Schwankungen erschwert, die die rekombinierenden Ladungsträger hindern, sich gleichzeitig in Zuständen mit identischen k -Vektoren im energetischen Extremum zu befinden. Mit der thermisch induzierten Änderung des Energiezustandes der Ladungsträger geht jedoch eine Änderung des k -Vektors einher, die erheblich größer als der Photonenimpuls ist. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit sollte daher bei einem Halbleiter mit direkter Bandlücke mit sinkender Temperatur zunehmen.

Bei einem Halbleiter mit indirekter Bandlücke befindet sich das Minimum der unteren Leitungsbandkante und das Maximum der oberen Valenzbandkante bei unterschiedlichen Wellenzahlvektoren (Abb. 3-2-B). Eine Rekombination eines Elektronen-Loch-Paares ist in diesem Fall nur unter gleichzeitigem Ausgleich der k -Differenz durch einen Impulsaustausch mit dem Gitter möglich. Durch den erforderlichen Phonenaustausch ist die Effizienz der strahlenden Rekombination in einem Halbleiter mit indirekter Bandlücke gering. Die Wahrscheinlichkeit dieses 3-Teilchenprozesses steigt jedoch mit zunehmender Temperatur.

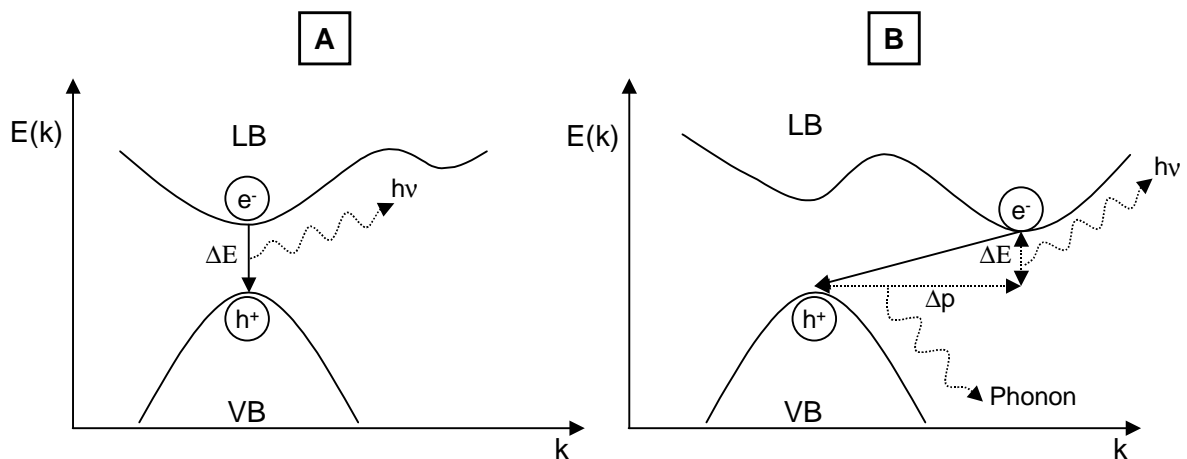


Abb. 3-2: Schematische Darstellung der Elektronenübergänge (Rekombination) in einem Halbleiter mit direkter (A) und indirekter (B) Bandlücke.

Die Lumineszenzeffizienz vieler Halbleiter basiert somit auf den innerhalb der Bandlücke befindlichen Haftstellenniveaus. Für Ladungsträger, die an Haftstellen gebunden sind, ent-

fallen die Beschränkungen durch die k-Auswahlregel, da die erforderliche Impulsdifferenz von den Haftstellen aufgebracht werden kann⁷⁹.

Da die k-Erhaltung auf alle optischen Übergänge im Festkörper anzuwenden ist, gilt der am Beispiel der Rekombination von Ladungsträgern dargestellte Sachverhalt analog für die Bildung der Ladungsträger durch Lichtabsorption.

Der für die vorliegende Arbeit relevante Verbindungshalbleiter CdS zeichnet sich durch eine direkte Bandlücke aus. Valenz- und Leitungsband besitzen einen Energieabstand von 2,42 eV bei 300 K⁸⁵. Während das Valenzband aus den aufgefüllten 3p-Zuständen des Schwefels gebildet wird, hat das Leitungsband seinen Ursprung in den leeren 5s-Zuständen des Cadmiums⁸⁶.

3.1.3 Nanokristalline Halbleiter

Nanometergroße Halbleiterteilchen sind in einem Übergangsbereich zwischen makrokristalliner und molekularer Materie einzuordnen, in dem die physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Teilchengröße abhängen. In diesem Bereich kommt es zu einer Quantisierung der Energieniveaus, die im Festkörper in Form von Energiebändern ein Kontinuum bilden (Abb. 3-3).

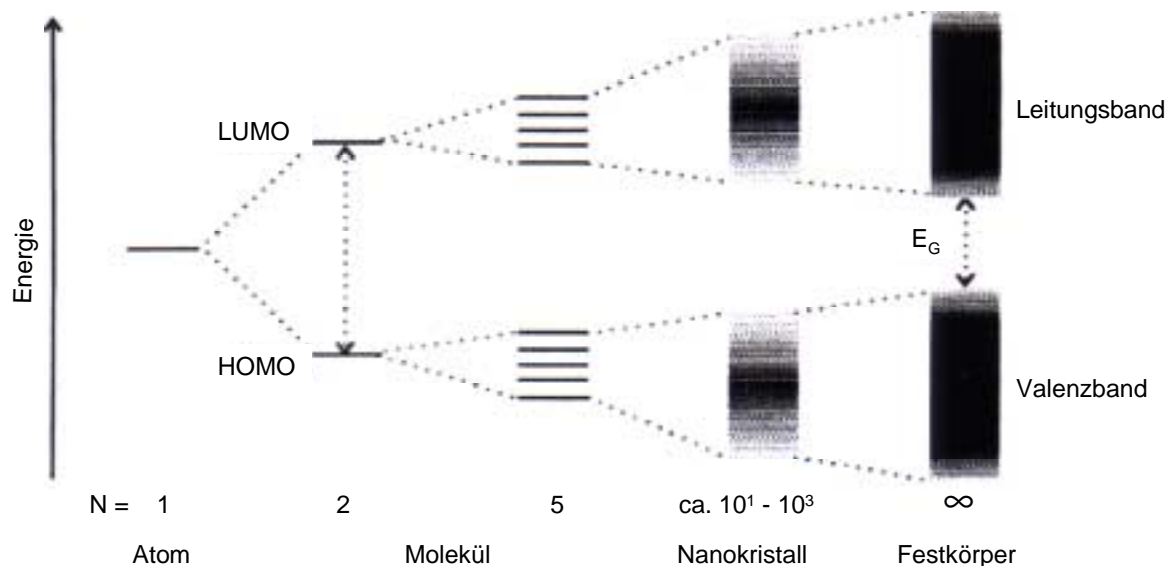


Abb. 3-3: Schematische Entwicklung der Energieniveaus mit zunehmender Aggregationszahl N von Atomen über Moleküle und Nanokristalle zu den quasi-kontinuierlichen Bändern in einem makrokristallinen Halbleiter. Die Graustufen illustrieren die Variation der Zustandsdichte in einem Band⁸⁷.

Die für Festkörper stoffspezifische Größe der Bandlücke nimmt im nanokristallinen Halbleiter mit abnehmendem Teilchendurchmesser zu. So vergrößert sich die Bandlücke von makrokristallinem Cadmiumsulfid von 2,5 eV auf bis zu 4,5 eV für molekülähnliche Aggregate⁸⁸. Die Varianz der elektronischen Eigenschaften eines Materials als Folge einer Dimensionsänderung seiner Struktur wird als Größenquantisierungseffekt bezeichnet. Partikel, die diesem Effekt unterliegen, sogenannte Q-Teilchen, zeigen mit abnehmendem Teilchendurchmesser und somit zunehmender Bandlücke eine kurzwellige Verschiebung der Absorptionssignale und der Fluoreszenzbanden. In Abb. 3-4 ist die spektrale Lage des Absorptionsbeginns als Funktion der CdS-Partikelgröße dargestellt⁸⁹. Die eingezeichneten Funktionen basieren auf theoretischen Berechnungen, die auf der Grundlage unterschiedlicher quantenmechanischer Modelle durchgeführt wurden. Die eingetragenen Datenpunkte geben die auf unterschiedlichem Wege experimentell bestimmten Partikelgrößen wieder. Hierbei ist eine deutliche Verschiebung der Absorption erst bei Teilchengrößen unter 4 nm zu beobachten. Bereits bei 8 nm großen CdS-Partikeln liegt der Absorptionsbeginn sehr dicht an der Absorptionskante von makrokristallinem Cadmiumsulfid bei 515 nm³.

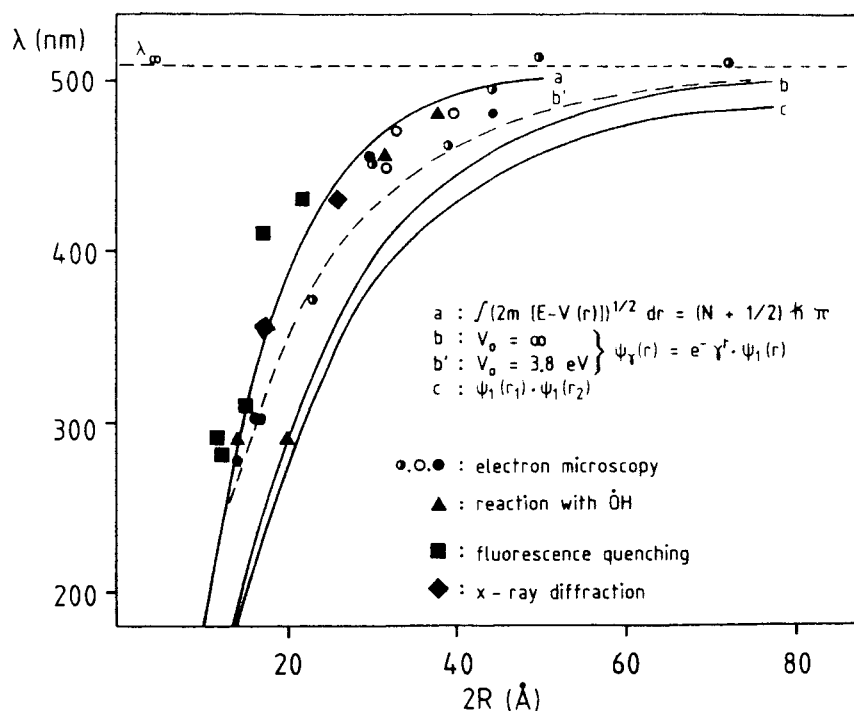


Abb. 3-4: Zusammenhang zwischen Absorption und CdS-Partikelgröße (R = Partikelradius; Punkte basieren auf experimentell bestimmten Werte, Kurven auf theoretischen Berechnungen)⁸⁹.

In Halbleiter-Nanopartikeln sind die durch Energiezufuhr erzeugten Ladungsträger in einem endlichen Volumen lokalisiert, dessen räumliche Ausdehnung teilweise kleiner als der Radius eines Excitons im Makrokristall ist. Dies erfordert eine erhöhte kinetische Energie der Ladungsträger. Die Elektronen und Löcher besitzen daher in Q-Teilchen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Partikeloberfläche. Die von makrokristallinen Halbleitern bekannte Diffusion der Ladungsträger aus dem Inneren der Struktur an die Oberfläche tritt daher bei Q-Teilchen nicht auf³.

An der Grenzfläche befinden sich jedoch infolge von gestörten Bindungsverhältnissen auch Haftstellen für Elektronen und Löcher. Mit der Miniaturisierung vom Festkörper zum Nanoteilchen ist eine enorme Zunahme des Grenzflächenatomanteils an der Gesamtatomzahl der Struktur verbunden. Somit treten die Haftstellen in Halbleiter-Nanopartikeln hauptsächlich an der Oberfläche der Teilchen auf, so dass die dort ebenfalls befindlichen Ladungsträger im Femtosekunden-Bereich eingefangen werden können³.

Der hohe Grenzflächenatomanteil in kolloidalen Halbleitern bedingt somit, dass eine Oberflächenmodifizierung unmittelbar über die Haftstellen Einfluss auf die Rekombinationsprozesse nimmt. Während das durch die Bandlücke bestimmte Absorptionsverhalten von einer Modifizierung der Teilchenoberfläche nahezu unberührt bleibt, kann die dadurch geänderte Haftstellensituation eine veränderte Fluoreszenz bewirken^{18,90,91}.

Im Fall von Cadmiumsulfid können beispielsweise die für die strahlungslose Rekombination verantwortlichen S- und HS-Haftstellen auf der Oberfläche blockiert werden^{3,18,92}. Diese sind im nichtmodifizierten CdS-Nanoteilchen unter Ausbildung von S- und HS-Radikalen in der Lage, Löcher einzufangen. In Abb. 3-5 (S. 35) ist die Bildung der freien Ladungsträger sowie das Einfangen der Löcher unter Radikalbildung schematisch dargestellt. Die so gebildeten Radikale bedingen auch die Zersetzung von CdS durch Photokorrosion, da sie mit Sauerstoff unter Bildung von Sulfationen reagieren^{3,93}.

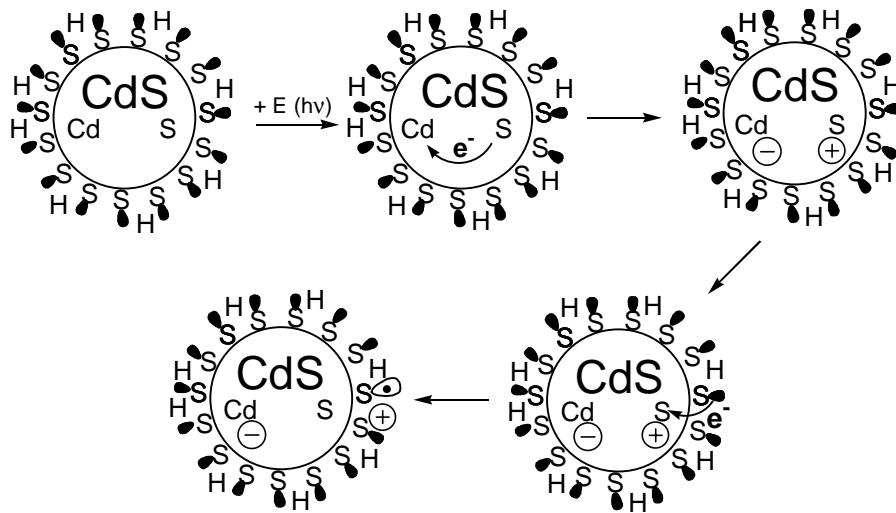


Abb. 3-5: Schematische Darstellung der Schwefelradikalbildung in optisch angeregten CdS-Nanoteilchen⁹⁴.

Durch Deprotonierung der HS-Haftstellen und anschließende Absättigung der freien Valenzen mit überschüssigen Cadmiumionen ist es möglich, die Haftstellen zu blockieren. Diese in Abb. 3-6 schematisch dargestellte Oberflächenmodifizierung bedingt somit eine Fluoreszenzaktivierung¹⁸.

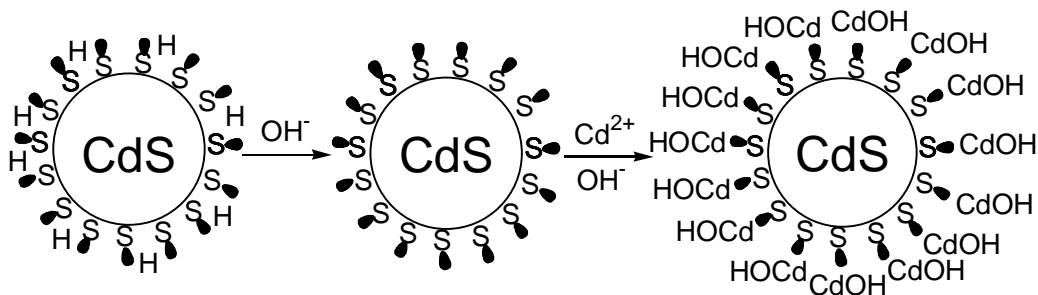


Abb. 3-6: Schematische Darstellung der Fluoreszenzaktivierung von CdS-Nanoteilchen⁹⁴.

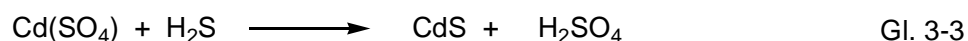
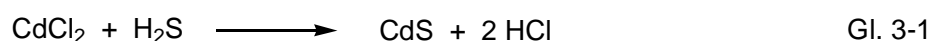
Demnach wird die Fluoreszenz von Halbleiter-Nanopartikeln hinsichtlich ihrer spektralen Lage und ihrer Intensität durch die Oberfläche und in Folge des Größenquantisierungseffektes durch die Teilchengröße beeinflusst.

Neben den elektronischen und optischen Eigenschaften ändern sich insbesondere durch die drastisch gestiegene Oberflächenatomzahl auch die thermodynamischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln gegenüber dem makrokristallinen Festkörper. So ist beispielsweise bei CdS eine Absenkung des Schmelzpunktes von 1678 K für Makrokristalle auf unter 600 K für Partikel mit einem Durchmesser kleiner 3 nm zu beobachten⁹⁵.

3.2 Nasschemische Darstellung von CdS-Al₂O₃-Kompositen

CdS-Al₂O₃-Komposite wurden im nasschemischen Verfahren durch eine in porösen Aluminiumoxidmembranen vorgenommene Fällungsreaktion dargestellt.

Dazu wurden beidseitig offenporige Aluminiumoxidmatrizes durch Vakuuminduktion mit wässrigen Lösungen von Cadmiumchlorid, -acetat oder -sulfat gefüllt. Die gefüllten Membranen wurden anschließend einer Schwefelwasserstoffgas-Atmosphäre ausgesetzt, wobei es zur Fällung von Cadmiumsulfid kam (Gl. 3-1, 2, 3).



Die Reaktionsparameter sowie die Verfahrensschritte wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgiebig variiert und die erhaltenen CdS-Al₂O₃-Komposite hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht.

Es zeigte sich, dass zur homogenen Füllung der Membranporen eine vollständige Entfernung der Barrierschicht und somit das Vorliegen einer beidseitig offenporigen Matrix erforderlich ist. Nur in diesem Fall kann die Cadmiumsalzlösung beim Füllen durch die Poren fließen, wodurch alle Porenbereiche mit der Lösung in Kontakt treten können. Zudem kann durch das beidseitige Öffnen des Systems die Lösung beim Füllen wieder austreten, so dass eine dauerhaft vollständige Füllung der Poren mit cadmiumionenhaltigen Lösungen unterbunden wird. Es sollte somit eine gefüllte Membran vorliegen, deren Porenwände mit hydratisierten Cadmiumionen und entsprechenden Gegenanionen belegt sind. So ist es möglich, dass Schwefelwasserstoff durch die Poren strömt und mit den adsorbierten Cadmiumionen unter CdS-Bildung reagiert.

Beim Vorliegen vollständig mit Cadmiumlösung gefüllter, einseitig offener Poren ist unter Berücksichtigung der kleinen Porenöffnungen als H₂S-Kontaktflächen ein ausreichendes Lösen der H₂S-Moleküle und eine gleichmäßige CdS-Bildung entlang der Pore auszuschießen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Photolumineszenz von CdS-gefüllten, beidseitig offenporigen Membranen im Vergleich zu Matrizes mit erhaltener Barrierschicht um ein Vielfaches intensiver ist.

Versuche, die CdS-Oberfläche entsprechend der Literatur für kolloidale Halbleiterpartikel zu modifizieren, führten nicht zu der gewünschten Fluoreszenzoptimierung (Kap. 3.1.3, S. 32)¹⁸. Um zu diesem Zweck die CdS-Oberfläche zunächst zu deprotonieren (Abb. 3-6, S. 35), wurden die gefüllten Membranen einer 0,1-1,0 molaren Natriumhydroxid-Lösung ausgesetzt. Eine anschließende Absättigung der freien Oberflächenvalenzen mit konzentrierter Cadmiumsalzlösung führte zu einer Verringerung bzw. vollständigen Löschung der Fluoreszenz.

3.3 Charakterisierung ungefüllter und nasschemisch CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen

Der Zielsetzung dieser Arbeit folgend, stand das photolumineszente Verhalten der dargestellten CdS-Al₂O₃-Komposite im Vordergrund der vorgenommenen Charakterisierung.

Hierzu wurden ungefüllte und gefüllte Membranen mittels eines Argon-Ionenlasers mit einer Energie von 2,54 eV (488 nm) angeregt und die emittierten Photonen zwischen 490 und 660 nm mit einem Gitter-Monochromator durch Einzelphotonenzählung detektiert. Photolumineszenzmessungen energetisch höher angeregter Proben erfolgten mit einem Fluoreszenzspektrometer. Dabei wurde die Fluoreszenzoberflächenemission in einem Winkel von 45 ° zum Anregungslicht beobachtet.

Zunächst war zu klären, inwieweit die ungefüllten Aluminiumoxidmatrizes lumineszenzfähig sind.

3.3.1 Photolumineszenzuntersuchungen ungefüllter Aluminiumoxidmembranen

Bereits ungefüllte Aluminiumoxidmembranen weisen eine von der Anodisierspannung und dem verwendeten Elektrolyten abhängige Eigenlumineszenz auf. Ebenso beeinflusst eine thermische Nachbehandlung die photolumineszenten Eigenschaften der Membranen, die bereits während der anodischen Oxidation des Aluminiums Galvanolumineszenz zeigen^{70,96,97,98}.

In Abb. 3-7 (S. 38) sind die Photolumineszenzspektren ungefüllter Aluminiumoxidmembranen mit unterschiedlicher Porengeometrie dargestellt. Zu erkennen ist die intensive Eigenlumineszenz der in Oxalsäure hergestellten 40 V-, 60 V- und 80 V-Membranen, deren Intensität mit der Anodisierspannung deutlich zunimmt. Die kommerziell erhältliche

Anotop-Membran, die einen Porendurchmesser von 200 nm aufweist, zeigt ebenfalls eine Eigenlumineszenz. Die breiten Emissionen besitzen ein membranabhängiges Maximum zwischen 445 und 452 nm, wobei die Photolumineszenz der Anotop-Membranen eine Schulter bei 469 nm zeigt (Tab. 3-1).

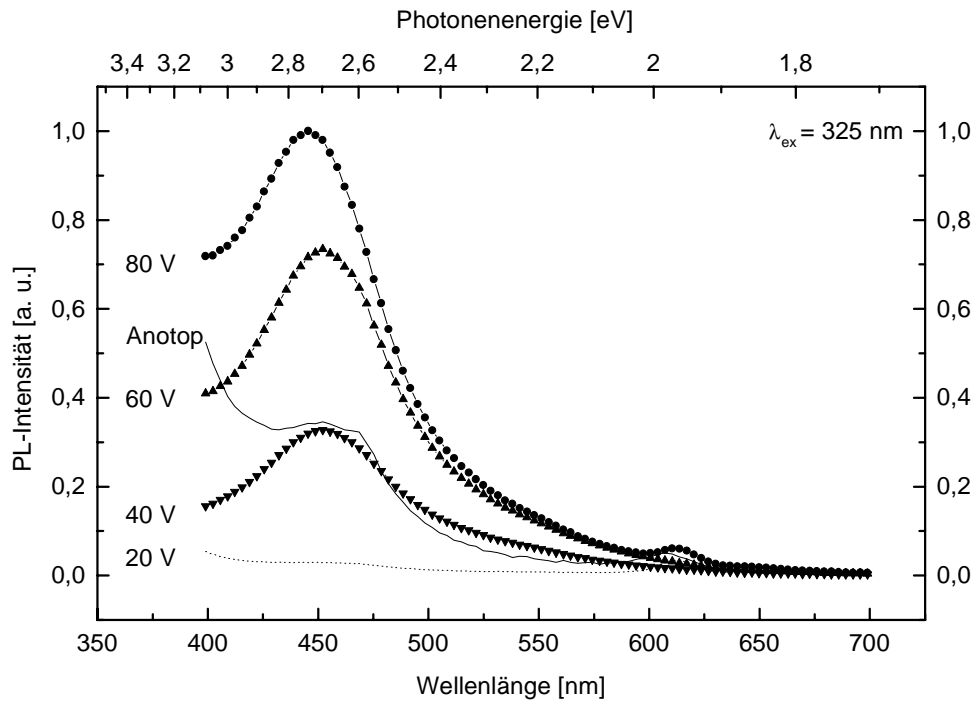


Abb. 3-7: Photolumineszenzspektren ungefüllter Aluminiumoxidmembranen.

Tab. 3-1: Photolumineszenzmaxima ungefüllter Aluminiumoxidmembranen, $\lambda_{ex} = 325$ nm.

| Aluminiumoxidmembran | PL-Maximum [nm] |
|----------------------|-----------------|
| Anotop | 452; 469 |
| 80 V | 445 |
| 60 V | 452 |
| 40 V | 452 |
| 20 V | --- |

Die bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm detektierten maximalen Emissionen sind um ca. 20 nm gegenüber der beobachtbaren Galvanolumineszenz langwellig verschoben. Als Verursacher der Eigenlumineszenz sind sauerstoffhaltige Anionen anzusehen, die bei der anodischen Oxidation aus der Elektrolytlösung in die Oxidschicht eingebaut werden. So führt insbesondere der Einbau von Oxalationen zur Bildung chelatartiger Aluminiumoxalate, die in der Literatur als Zentren der Lumineszenz beschrieben werden^{96,97,98}.

Die beobachtete Intensitätssteigerung mit zunehmender Anodisierspannung kann somit auf einen verstärkten Oxalateinbau bzw. eine erhöhte Komplexbildung zurückgeführt werden.

Die in Schwefelsäure erzeugten 15 V-, 20 V- und 25 V-Oxidschichten weisen hingegen keine Photolumineszenz auf. Dies ist in Abb. 3-7 (S. 38) exemplarisch an dem Photolumineszenzspektrum einer 20 V-Membran zu sehen.

Erst nach einer thermischen Behandlung oberhalb von 300 °C zeigen die in Schwefelsäure dargestellten Aluminiumoxidmembranen bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm eine breite Eigenlumineszenz bei 542 nm (Abb. 3-8). Die Photolumineszenzintensität nimmt mit der Temperatur der thermischen Behandlung zu und erreicht bei 500 °C ein Maximum. Bei einer Temperung oberhalb von 500 °C erfolgt eine Intensitätsabnahme der Emission. In Abb. 3-9 (S. 40) ist die Abhängigkeit der relativen Lumineszenzintensität im Emissionsmaximum von der Temperatur der Nachbehandlung einer 20 V-Membran dargestellt. Oberhalb von 650 °C getemperte Membranen zeigen keine Photolumineszenz.

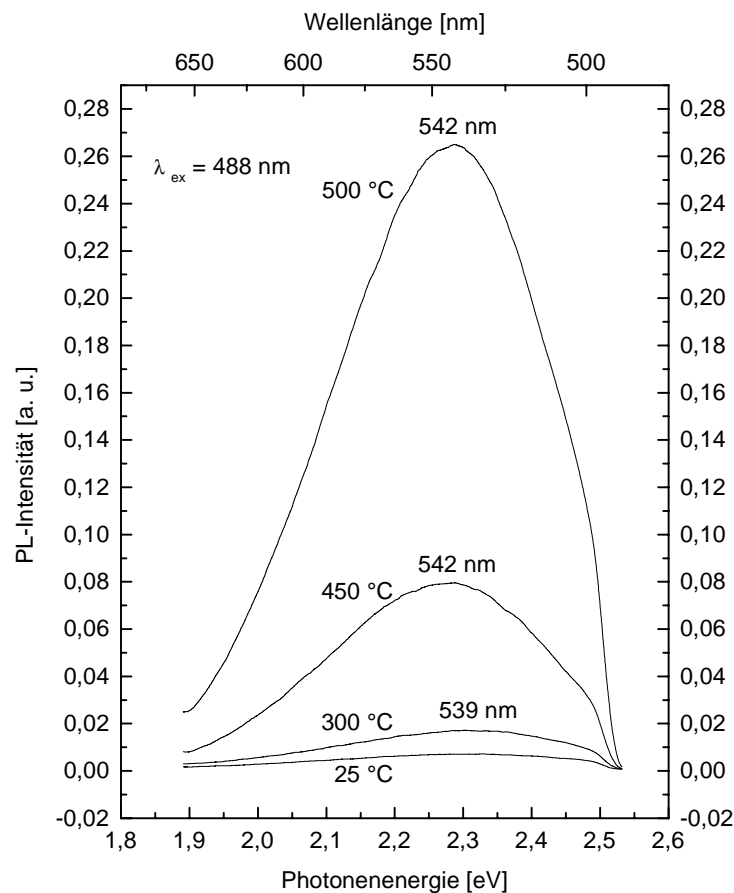


Abb. 3-8: Photolumineszenzspektren von getemperten, ungefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembranen.

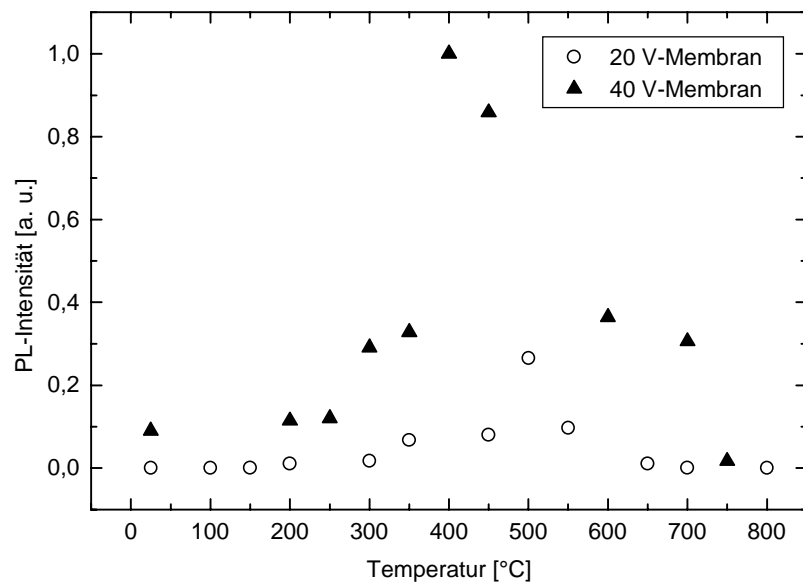


Abb. 3-9: Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der thermischen Behandlung ungefüllter 20 V- und 40 V-Aluminiumoxidmembranen.

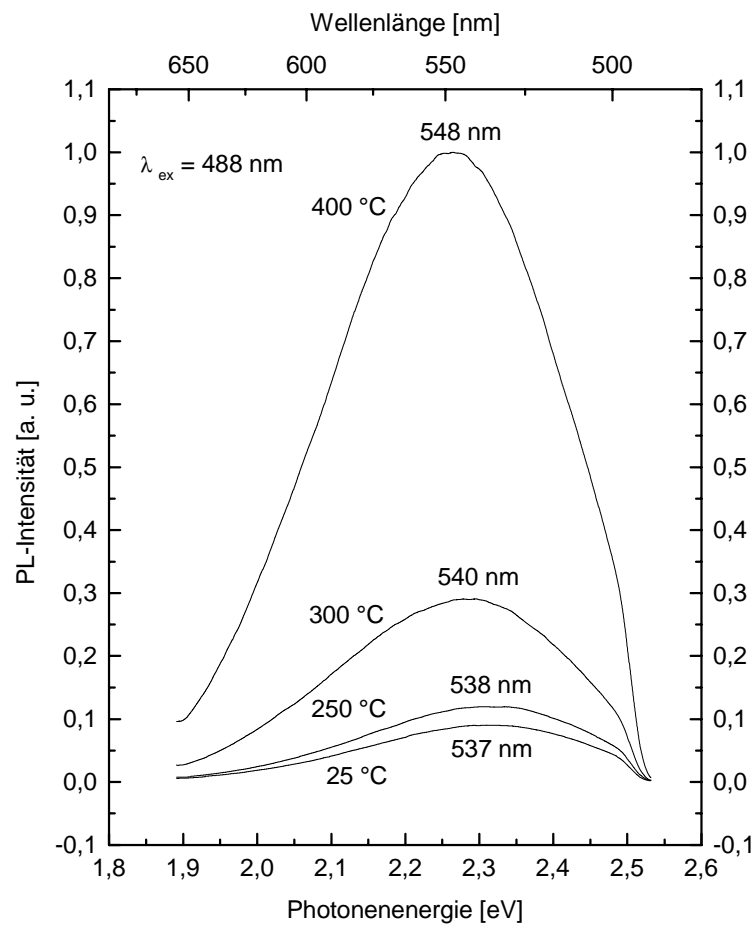


Abb. 3-10: Photolumineszenzspektren von getemperten, ungefüllten 40 V-Aluminiumoxidmembranen.

Die in Oxalsäure hergestellten Aluminiumoxidmembranen weisen ebenfalls ein von der thermischen Behandlung abhängiges Photolumineszenzverhalten auf. Die in Abb. 3-10 (S. 40) dargestellten Photolumineszenzspektren von 40 V-Membranen zeigen bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm ein breites Fluoreszenzsignal, dessen spektrale Lage sich mit der Temperatur von 537 nm für eine ungetemperte Membran nach 550 nm für eine auf 750 °C getemperte Oxidschicht langwellig verschiebt (Tab. 3-2). Wie in Abb. 3-9 (S. 40) dargestellt ist, wird bei einer Temperatur von 400 °C eine maximale Intensitätssteigerung beobachtet. Ab einer thermischen Behandlung von 750 °C verlieren die Membranen durch die Zersetzung der komplexartigen Lumineszenzzentren jegliche Eigenlumineszenz.

Vergleicht man die Eigenlumineszenz von in Schwefelsäure und Oxalsäure hergestellten 20 V- und 40 V-Aluminiumoxidmembranen nach einer thermischen Fluoreszenzoptimierung, so wird für eine 40 V-Oxalsäuremembran eine etwa vierfach intensivere Emission detektiert (Tab. 3-2). Die bei einer Schwefelsäuremembran nach einer Temperung bei 500 °C maximal aktivierbare Lumineszenz ist etwa dreimal so intensiv wie die Emission einer ungetemperten 40 V-Oxalsäuremembran.

Tab. 3-2: Photolumineszenzmaxima getempertter Aluminiumoxidmembranen, $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$.

| 20 V-Al ₂ O ₃ -Membran | | | 40 V-Al ₂ O ₃ -Membran | | |
|--|------------------------|------------------------------------|--|------------------------|------------------------------------|
| thermische Behandlung [°C] | PL- Maximum [nm] | relative Intensität* [a. u.] | thermische Behandlung [°C] | PL- Maximum [nm] | relative Intensität* [a. u.] |
| 25 | - | - | 25 | 537 | 0,090 |
| 100 | - | - | 200 | 535 | 0,114 |
| 150 | - | - | 250 | 538 | 0,120 |
| 200 | 537 | 0,010 | 300 | 540 | 0,291 |
| 300 | 539 | 0,017 | 350 | 542 | 0,328 |
| 350 | 540 | 0,068 | 400 | 548 | 1,000 |
| 450 | 542 | 0,080 | 450 | 547 | 0,858 |
| 500 | 542 | 0,265 | 600 | 546 | 0,364 |
| 550 | 546 | 0,097 | 700 | 447 | 0,306 |
| 650 | 546 | 0,010 | 750 | 550 | 0,017 |
| 700 | - | - | | | |
| 800 | - | - | | | |

* bezogen auf das intensivste Signal aller dargestellten PL-Spektren

3.3.2 Charakterisierung der nasschemisch dargestellten CdS-Al₂O₃-Komposite

Die Charakterisierung der mit Cadmiumsulfid gefüllten Aluminiumoxidmembranen erfolgte hinsichtlich der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit in erster Linie mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie. Absorptionsspektroskopische Daten sowie die transmissions-elektronenmikroskopische Betrachtung von Ultramikrotomschnitten und insbesondere von ionenstrahlgeätzten Membranoberflächen ergänzten neben EDX- und CHN-Analysen die Photolumineszenzuntersuchungen.

Die mit Cadmiumsulfid im nasschemischen Verfahren gefüllten Aluminiumoxidmembranen zeigen die für alle erzeugten CdS-Al₂O₃-Komposite charakteristische orange Fluoreszenz, deren Maximum in Abhängigkeit von Matrix- und Fällungsparametern bei Verwendung von Cadmiumchloridlösungen zwischen 613 nm (2,02 eV) und 755 nm (1,64 eV) liegt. In Abb. 3-11 wird die photographische Aufnahme einer orange fluoreszierenden CdS-gefüllten 25 V-Membran zusammen mit dem Photolumineszenzspektrum gezeigt.

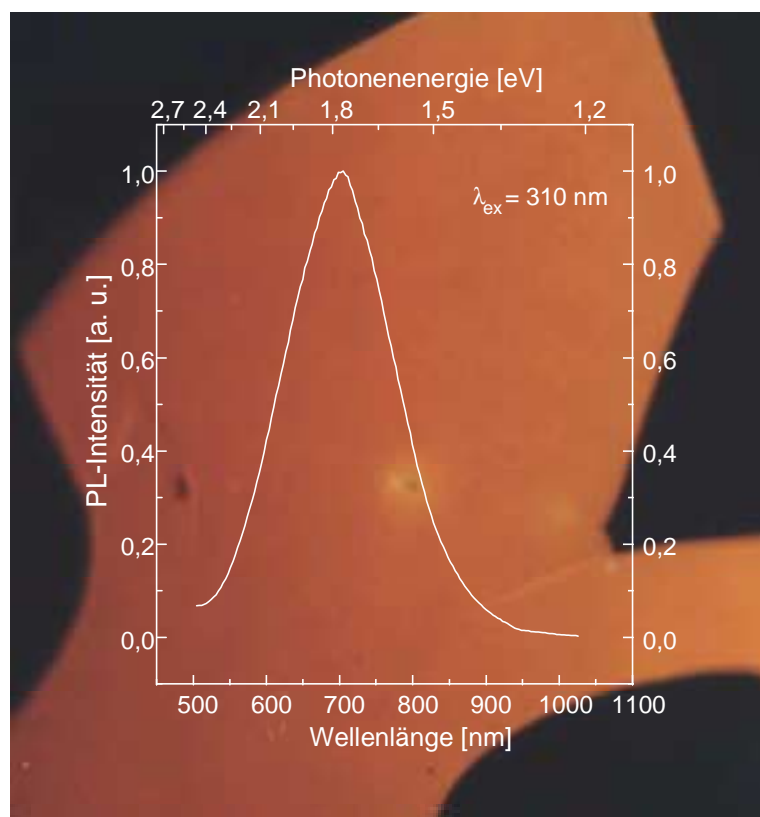


Abb. 3-11: Photolumineszenzspektrum einer CdS-gefüllten 25 V-Aluminiumoxidmembran sowie photographische Aufnahme der mit einer UV-Lampe bei 366 nm angeregten Membran.

Bereits an makrokristallinem CdS konnte diese orange (O)-Lumineszenz beobachtet werden^{99,100,101}. Dabei ist die O-Fluoreszenz von verunreinigtem CdS mit einem Maximum zwischen 617 und 640 nm langwellig gegenüber undotiertem CdS mit einer O-Lumineszenz zwischen 595 und 605 nm verschoben. Verursacht wird diese gegenüber dem Band-Band-Abstand langwellige Emission durch die Rekombination von in Haftstellenniveaus befindlichen Ladungsträgern. Während die bei 605 nm detektierte O-Lumineszenz von polykristallinem CdS durch die Rekombination von ausschließlich eingefangenen Ladungsträgern verursacht werden soll, wird die bei 600 nm beobachtete Emission eines CdS-Einkristalls durch die Rekombination eingefangener Elektronen und sich im Valenzband befindlicher Löcher erklärt^{99,101}. Untersuchungen an Einkristallen von CdS, CdS_xSe_{1-x} und Cd_yZn_{1-y}S führen zu dem Schluss, dass die O-Fluoreszenz durch die Rekombination von Elektronen und Löchern aus den Haftstellen heraus verursacht wird¹⁰⁰. Dabei wurde durch Variation des Selen- und Zinkanteils in den CdS-Einkristallen die Größe der Bandlücke geändert und mit der spektralen Verschiebung der O-Lumineszenz korreliert. Bei einer Beteiligung der im Valenzband befindlichen Löcher an der Emission, sollte eine kontinuierliche Änderung der Bandlücke eine gleichartige Verschiebung der Lumineszenz bedingen. Dieses konnte jedoch nur eingeschränkt beobachtet werden.

Auch von kolloidalen CdS-Nanopartikeln ist bekannt, dass sie orange lumineszieren^{3,18,106}. Die O-Fluoreszenz resultiert auch in diesem Fall aus der Rekombination eingefangener Löcher und Elektronen.

Neben dieser langwelligen, orangefarbenen Emission kann sowohl kolloidales als auch makrokristallines CdS kurzwellige blau-grüne Emissionen in unmittelbarer Nähe des Absorptionsbeginns zeigen^{3,102,103,104}. Diese sogenannten excitonischen Fluoreszenzen werden als Band-Band-Rekombination durch die intrinsischen freien Excitonen bzw. für die energieärmeren Emissionen durch an energetisch flache Defektzentren gebundene Excitonen verursacht. Bei diesen Defektzentren handelt es sich um Störstellenniveaus unmittelbar unterhalb der Leitungsbandkante bzw. oberhalb der Valenzbandkante, die ihre Ursache in Gitterdefekten, Verunreinigungen oder gezielten Dotierungen haben. Der komplexe excitonische Fluoreszenzmechanismus in kolloidalen CdS-Teilchen wird unterschiedlich beschrieben^{105,106,107}. Gemeinsam ist allen Erklärungsansätzen, dass beim Rekombinationsprozess mindestens eine Ladungsträgerart in sehr flachen Haftstellen eingefangen wird. Dieses können Elektronen sein, die nach thermisch induzierter Rückbe-

setzung des Leitungsbandes mit den freien Löchern des Valenzbandes strahlend rekombinieren^{105,106} oder Löcher, die mit freien Löchern in Resonanz stehen¹⁰⁷.

Auch die hier nasschemisch erzeugten CdS-Al₂O₃-Nanokomposite zeigen neben der O-Lumineszenz eine kurzwellige blaue Emission zwischen 465 und 472 nm. Diese ist jedoch in allen Fällen im Vergleich zur O-Lumineszenz deutlich intensitätsärmer. Zudem ist das Emissionssignal ausgesprochen breit und unstrukturiert. Dieser Sachverhalt ist exemplarisch am Photolumineszenzspektrum einer CdS-gefüllten 20 V-Membran in Abb. 3-12 zu sehen.

Die einmalige Füllung der Membran erfolgte mit einer konzentrierten Cadmiumchloridlösung (54 %). Die beobachtete Lumineszenz ist ausschließlich auf die in der Matrix gebildeten CdS-Partikel zurückzuführen, da die verwendete 20 V-Aluminiumoxidmembran, wie in Abb. 3-12 ersichtlich ist, keine Eigenlumineszenz aufweist (Kap. 3.3.1, S. 37). Sowohl die intensitätsarme excitonische als auch die intensive orange Fluoreszenzbande ist ausgesprochen breit. Ursachen hierfür sind die beim nasschemischen Verfahren nicht gezielt einstellbare Partikelgröße sowie die geringe Kristallinität der gebildeten Teilchen, die in der hohen Bildungsgeschwindigkeit begründet ist. Offensichtlich ist die hohe Effizienz der orangen Haftstellen-Lumineszenz mit der schwachen excitonischen Fluoreszenz korreliert.

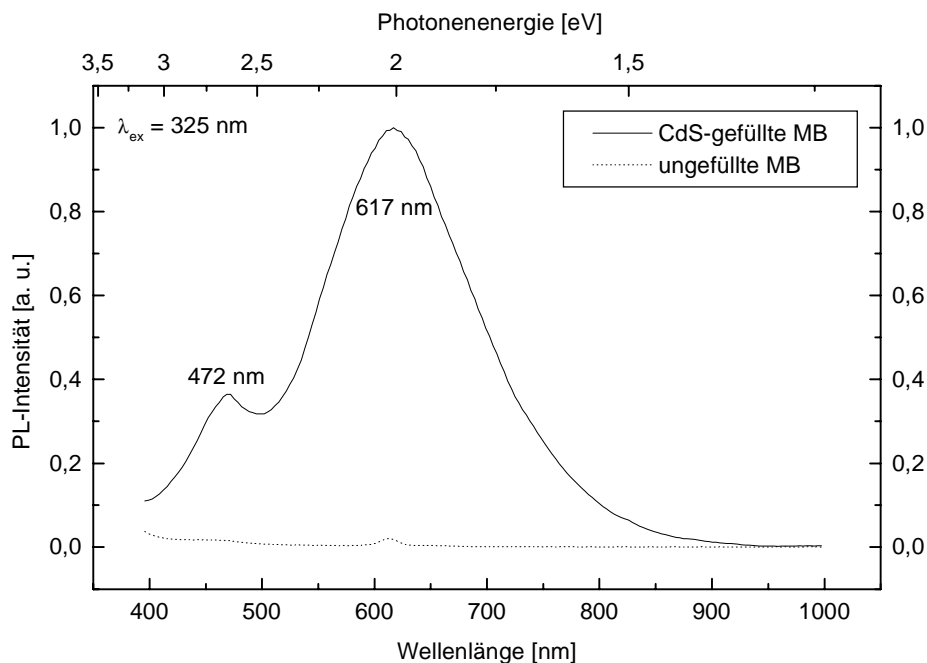


Abb. 3-12: Photolumineszenzspektrum einer CdS-gefüllten und einer ungefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembran bei Raumtemperatur.

Das Ausbleiben der excitonischen Fluoreszenz sowie das Auftreten einer schwachen O-Lumineszenz ist von CdS-Nanopartikeln in Lösung und in Zeolithen bekannt, die über eine ausgesprochen breite Größenverteilung der Partikel verfügen^{33,39,108}. Kolloidale CdS-Partikel mit einer Standardabweichung von weniger als 15 % von der mittleren Größe zeigen bereits eine intensive Fluoreszenz, wobei im Spektrum eine intensitätsstärkere O-Lumineszenz in eine breite excitonische Fluoreszenz übergeht¹⁰⁶. Diese Photolumineszenzspektren gleichen hinsichtlich ihrer Struktur, Signalbreiten und Signalintensitätsverhältnissen denen von CdS-Partikeln in nanoporösem Aluminiumoxid. Monodisperse CdS-Partikel zeigen bereits bei Raumtemperatur eine intensive excitonische Emission¹⁰⁵.

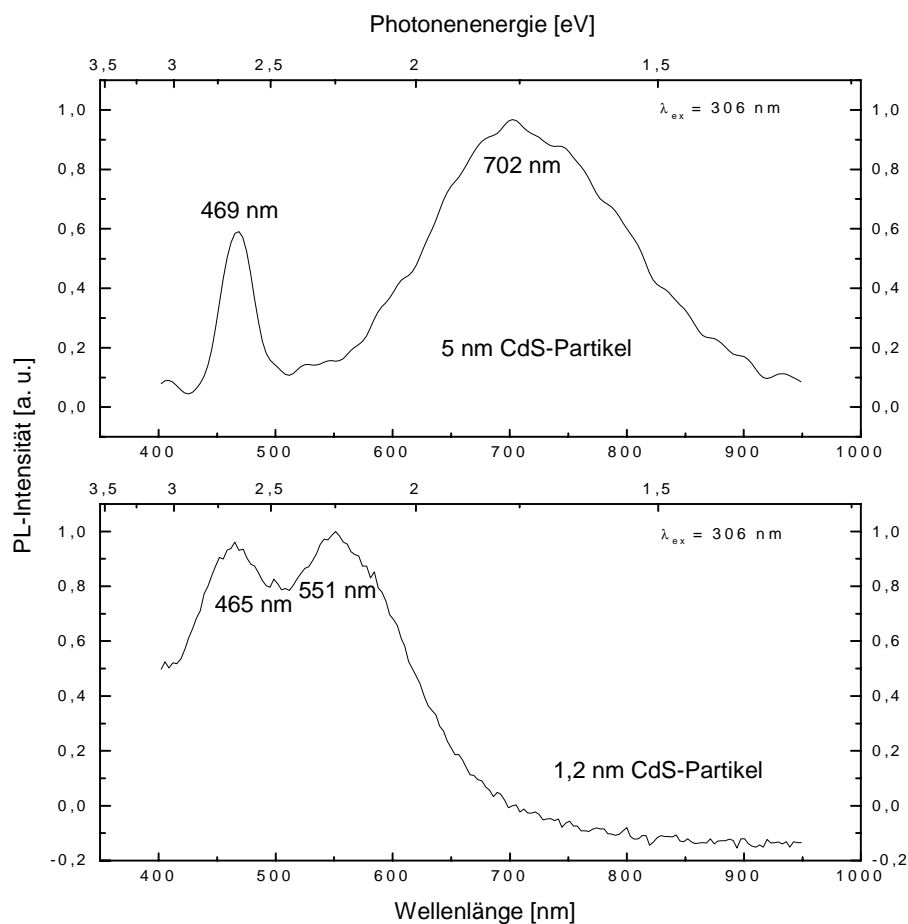


Abb. 3-13: Photolumineszenzspektren thiolstabilisierter 1,2 nm bzw. 5 nm großer CdS-Partikel in Dimethylformamid bzw. Wasser.

In Abb. 3-13 sind die Photolumineszenzspektren von kolloidalen thiolstabilisierten CdS-Nanoteilchen mit einer mittleren Partikelgröße von 1,2 nm bzw. 5 nm dargestellt¹⁰⁹. Neben der excitonischen Emission ist eine intensive langwellige Fluoreszenz zu beobachten. Die

mit abnehmender Teilchengröße auftretende hypsochrome Verschiebung der Lumineszenz steht in Einklang mit dem von Q-Teilchen bekannten Größenquantisierungseffekt.

Neben der breiten Größenverteilung und der zahlreichen Haftstellen der in den Aluminiumoxidmembranen vorliegenden CdS-Partikel sind die aus technischen Gründen nur bei Raumtemperatur vorgenommenen Fluoreszenzmessungen für die schwache excitonische Fluoreszenz der CdS-Al₂O₃-Komposite verantwortlich. Nur bei tiefen Temperaturen sind scharfe excitonische Fluoreszenzsignale detektierbar^{3,105}. Ursache hierfür ist die temperaturabhängige Population der Haftstellen, die energetisch unterhalb der Leitungsbandkante liegen (Abb. 3-14).

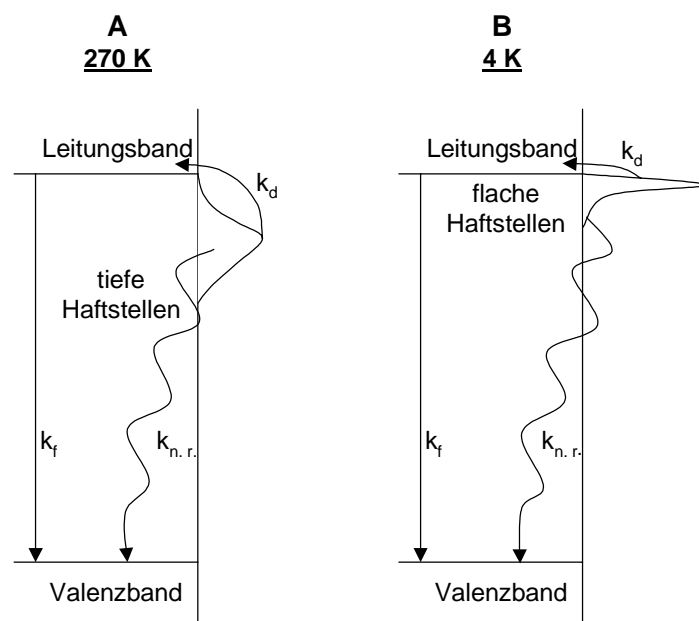


Abb. 3-14: Schematische Darstellung der excitonischen Fluoreszenz in CdS-Nanoteilchen mit einer temperaturabhängigen Haftstellenpopulation¹⁰⁵.

Wie bereits erwähnt, kann eine excitonische Emission (k_f) durch die Rekombination freier Löcher mit Elektronen erfolgen, die zunächst energetisch flach unterhalb des Leitungsbandes eingefangen sind. Das Einfangen der photoinduzierten Elektronen in Q-Teilchen erfolgt innerhalb von 10^{-13} - 10^{-14} Sekunden, so dass eine spontane Emission durch Rekombination unmittelbar entstandener Ladungsträger auszuschließen ist¹¹⁰. Der vor der Rekombination erforderliche Übergang in das Leitungsband (k_d) erfordert eine Aktivierungsenergie, die mit der Tiefe der Haftstelle, also ihrem energetischen Abstand zur Leitungsbandkante, zunimmt. Daher ist die thermische Rückbesetzung (k_d) des Leitungsbandes bevor-

zugt aus flachen Haftstellen zu beobachten. Mit zunehmender Temperatur sind aber immer weniger die flachen Haftstellen zu Gunsten der tief in der Bandlücke liegenden Niveaus besetzt, so dass die für die excitonische Fluoreszenz erforderliche thermische Rückbesetzung (k_d) abnimmt.

Bei 270 K sind bereits die meisten tiefen Haftstellen besetzt. Tief eingefangene Elektronen rekombinieren mit Löchern jedoch bevorzugt strahlungslos ($k_{n.r.}$), so dass die Fluoreszenzintensität mit steigender Messtemperatur abnimmt und bei Raumtemperatur bereits ausgesprochen schwach ist¹⁰⁵.

Obwohl aus messtechnischen Gründen die Photolumineszenzuntersuchungen nur bei Raumtemperatur vorgenommen werden konnten, zeigt sich eine Abhängigkeit der Lumineszenz von Matrix- und Füllungsparametern. Änderungen im photolumineszenten Verhalten der im nasschemischen Fällungsverfahren gebildeten CdS-Al₂O₃-Komposite können besonders bei der O-Lumineszenz beobachtet werden. Die nur mit geringer Intensität detektierbare excitonische Fluoreszenz folgt, wenn überhaupt, deutlich geringer den Änderungen der O-Lumineszenz hinsichtlich Intensität und spektraler Lage der Emission.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss folgender Parameter auf die Photolumineszenzfähigkeit nasschemisch CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen untersucht:

- Cadmiumionendonator
- Eduktkonzentration
- Zahl der Füllungsprozesse
- Membranfüllungsdauer
- Schwefelwasserstoff-Kontaktzeit
- Membrangeometrie
- thermische Nachbehandlung
- Halbleiterdotierung

3.3.2.1 Photolumineszenzabhängigkeit vom Cadmiumionendonor

Die durch das Füllen der Aluminiumoxidmatrix mit wässrigen Lösungen von Cadmiumchlorid, -acetat oder -sulfat erzeugten CdS-Al₂O₃-Komposite unterscheiden sich deutlich im langwelligigen Emissionsverhalten. In Abb. 3-15 sind exemplarisch die Photolumineszenzspektren CdS-gefüllter und ungefüllter 20 V-Membranen zu sehen.

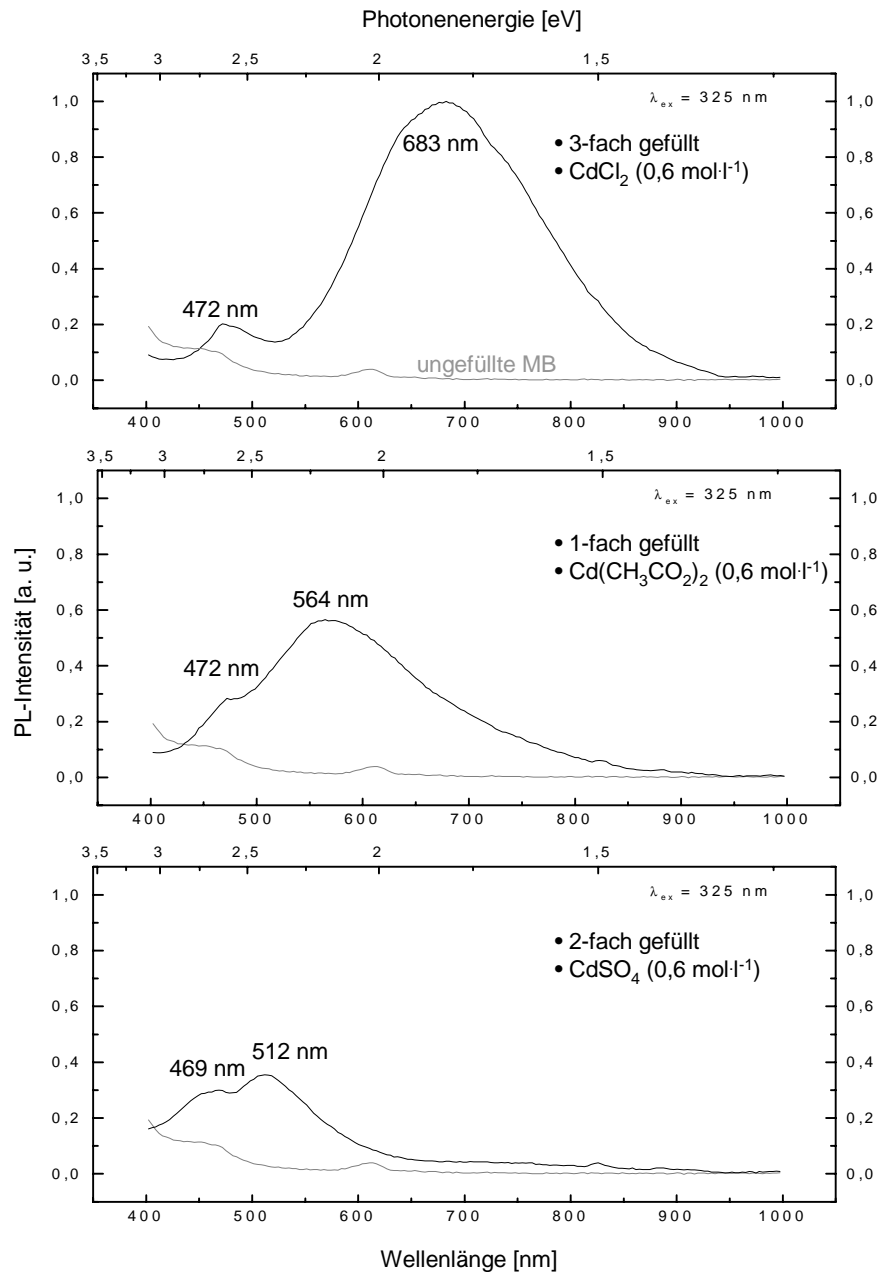


Abb. 3-15: Photolumineszenzspektren von CdS-gefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembranen unter Verwendung unterschiedlicher Cadmiumsalzlösungen.

Die gezeigte relative Photolumineszenzintensität bezieht sich hierbei auf das intensivste aller abgebildeten Signale. Während die breite excitonische Fluoreszenz mit einer Emission zwischen 469 und 472 nm hinsichtlich Intensität und spektraler Lage vom Cadmiumionendonator nahezu unbeeinflusst bleibt, verschiebt sich das langwellige Emissionsmaximum von 683 nm bei Verwendung von Cadmiumchlorid zu 564 nm bei einer Fällung mit Cadmiumacetat und schließlich zu 512 nm bei einer CdS-Bildung mit Cadmiumsulfat.

Die Ursache für das unterschiedliche Emissionsverhalten der Komposite ist zum einen in dem Einbau unterschiedlicher Anionen in das CdS-Gitter und zum anderen in der Oberflächenbeschaffenheit der CdS-Partikel zu suchen. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Haftstellensituationen im Halbleiter, aus denen heraus die Ladungsträger unter Emission einer im Vergleich zur Absorption langwelligen Strahlung rekombinieren. Bereits von makrokristallinem CdS ist bekannt, dass in Abhängigkeit von der Cadmiumsalzlösung eine H₂S-Fällung zur kubischen oder hexagonalen Modifikation oder einer Mischung beider mit unterschiedlich stark ausgeprägtem Anioneneinbau führt¹¹¹. Obwohl durch H₂S-Fällung gebildetes makrokristallines CdS insbesondere bei Verwendung von Cadmiumhalogenidlösungen die hexagonale Wurtzit-Struktur bevorzugt aufweist, bilden kolloidale CdS-Teilchen nahezu ausschließlich die kubische Zinkblende-Struktur aus³. Eine Ausnahme stellen die CdS-Nanopartikel dar, die entweder durch elektrochemische Abscheidung, durch pyrolytische Precursorersetzung oder ohne Stabilisatorzusatz synthetisiert werden^{25,48,49,112}. Auch für die in den Membranporen nasschemisch erzeugten CdS-Partikel ist aufgrund des temperaturabhängigen Fluoreszenzverhaltens eine kubische Modifikation anzunehmen (Kap. 3.3.2.5, S. 71).

Neben der spektralen Lage der langwelligen Emission ist deren Intensität ebenfalls vom Anion des Cadmiumsalzes abhängig. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass Wiederholungen des gesamten nasschemischen CdS-Füllungsverfahrens eine geänderte O-Lumineszenzintensität bedingen. In Abb. 3-15 (S. 48) sind die Spektren der CdS-Al₂O₃-Komposite abgebildet, die für das entsprechende Cadmiumsalz nach Einfach- oder Mehrfachfüllung die intensivste Lumineszenz aufweisen. Es ist zu erkennen, dass die mittels Cadmiumchloridlösung gefüllte Matrix mit Abstand die intensivste Emission besitzt.

In Abb. 3-16 (S. 50) wird die O-Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Zahl der Membranfüllungen für die unterschiedlichen Cadmiumionendonatoren dargestellt. Dabei

wird für Cadmiumchlorid, -sulfat und -acetat bei gleicher Konzentration der Salzlösungen eine maximale Emission nach drei-, zwei- bzw. einfacher Füllung erreicht. Unabhängig vom Membranfüllungsgrad zeigen die mittels Cadmiumchlorid erzeugten CdS-Partikel die intensivste Fluoreszenz, so dass Untersuchungen weiterer Prozessparameter überwiegend mit diesem Cadmiumionendonator vorgenommen wurden.

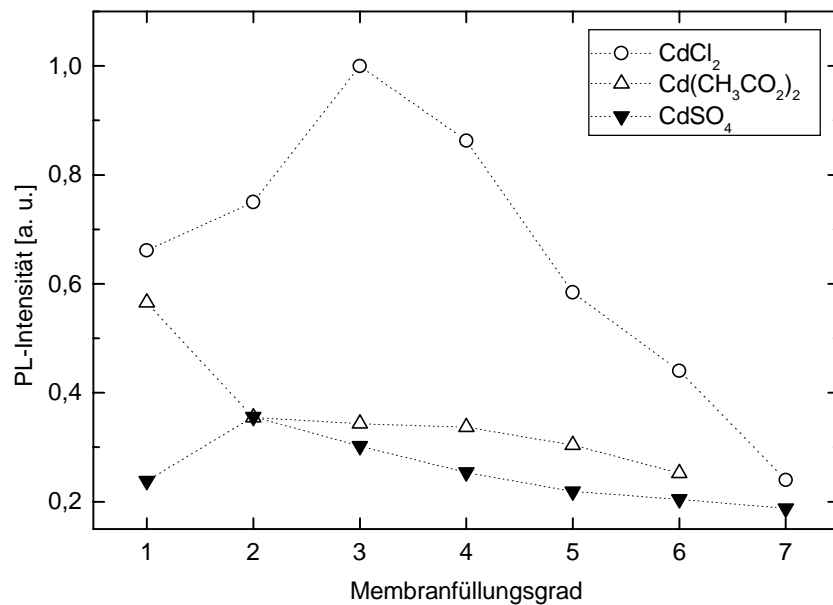


Abb. 3-16: Abhängigkeit der O-Lumineszenzintensität von der Anzahl der Membranfüllungen für unterschiedliche Cadmiumdonatoren.

3.3.2.2 Photolumineszenzabhängigkeit vom Membranfüllungsgrad und der Cadmiumsalz-Konzentration

Bereits bei der Untersuchung unterschiedlicher Cadmiumsalzlösungen wurde die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Zahl der wiederholten Membranfüllungen offensichtlich. In Abb. 3-17 (S. 51) sind die Photolumineszenzspektren mehrfach CdS-gefüllter 60 V-Membranen zu sehen. Als Cadmiumionendonator wurde eine 10 %ige Cadmiumchloridlösung verwendet. Es zeigt sich, dass die Eigenlumineszenz der 60 V-Matrix mit einem Maximum bei 452 nm mit zunehmendem Füllungsgrad kontinuierlich an Intensität verliert. Die Ursache für die Verringerung der Eigenlumineszenz ist in der zunehmenden Belegung der Membranporenwände mit CdS zu finden, wodurch sich die photonenabsorbierende und -emittierende oxidische Matrixoberfläche verkleinert. Gleichzeitig wird die Absorption und Emission von Photonen zunehmend von der CdS-Matrixfüllung bestimmt.

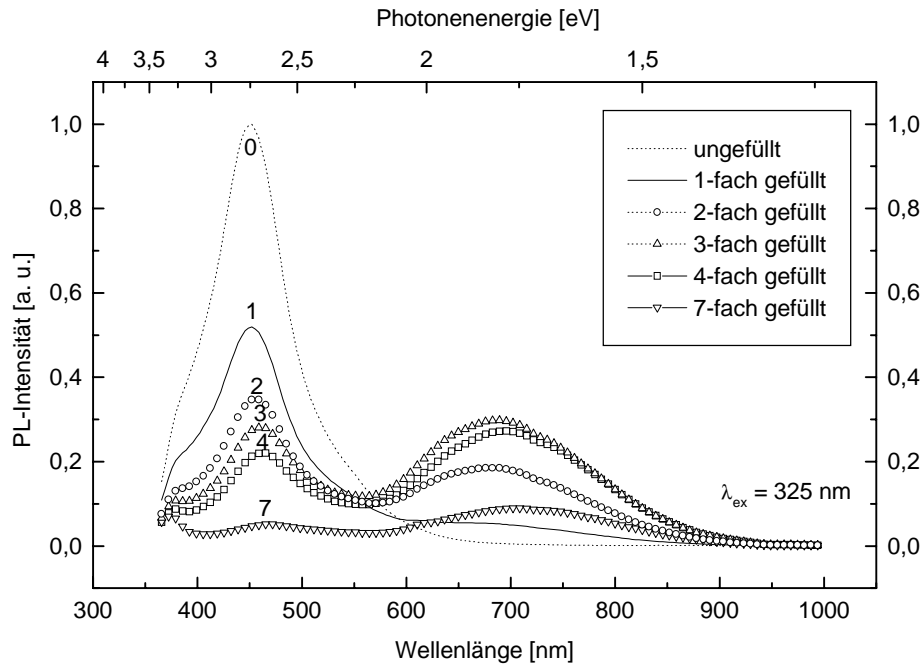


Abb. 3-17: Photolumineszenzspektren mehrfach CdS-gefüllter 60 V-Aluminiumoxid-membranen unter Verwendung einer 10 %igen CdCl_2 -Lösung.

Mit der Intensitätsabnahme der Eigenlumineszenz geht eine bathochrome Verschiebung des kurzwelligen Maximums einher (Abb. 3-18). Die spektrale Lage des Emissionsmaximums verschiebt sich dabei von der Eigenlumineszenz bei 452 nm nach 472 nm. Der bathochrome shift ist durch eine Überlagerung der Matrixlumineszenz mit der excitonischen Emission der CdS-Partikel zu erklären.

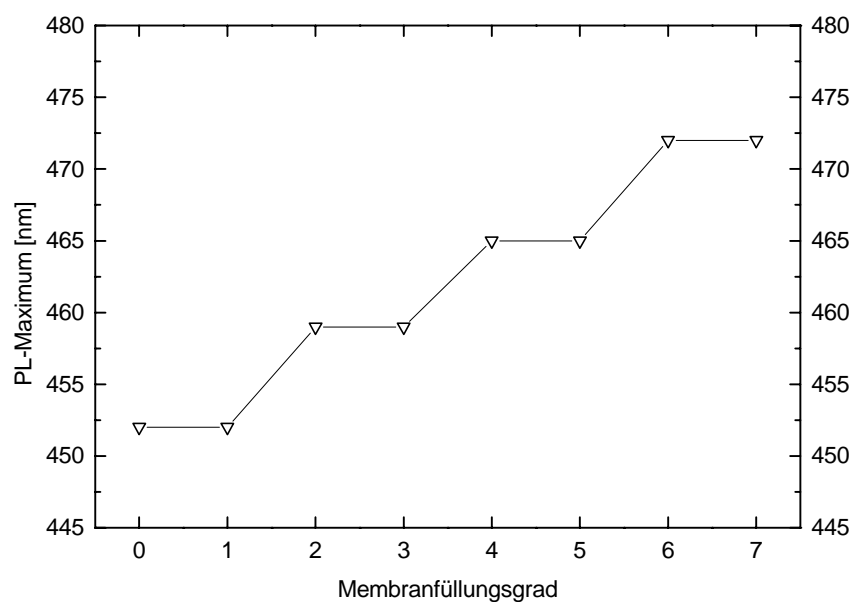


Abb. 3-18: Spektrale Lage des kurzwelligen Photolumineszenzmaximums in Abhängigkeit vom Membranfüllungsgrad (60 V- Al_2O_3 -Membran, 10 %ige CdCl_2 -Lösung).

Ungestört von der Matrixlumineszenz ist in Abb. 3-17 (S. 51) die Änderung der O-Lumineszenz mit zunehmendem Membranfüllungsgrad zu beobachten. Diese nimmt bis zu einem dreifach gefüllten Komposit an Intensität zu und erfährt mit weiteren CdS-Füllungen eine Intensitätsabnahme. Zudem verschiebt sich die O-Lumineszenz mit steigender Zahl der Füllungen langwellig von 679 nm nach 709 nm (Tab. 3-3, S. 61).

Unter Verwendung einer konzentrierten Cadmiumchloridlösung (54 %) zeigen die CdS-gefüllten 60 V-Membranen in Abhängigkeit vom Füllungsgrad die in Abb. 3-19 dargestellte Photolumineszenz.

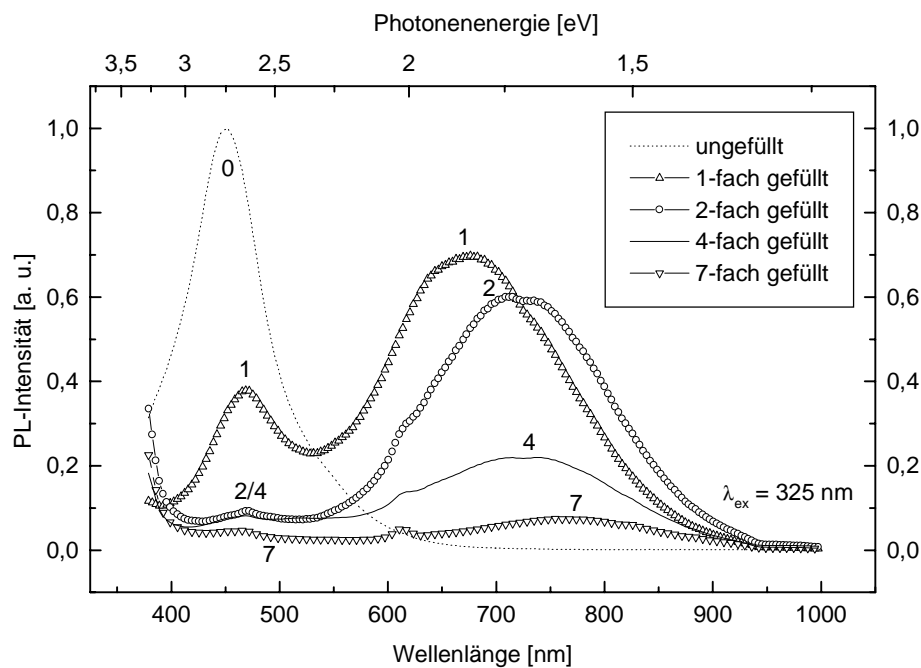


Abb. 3-19: Photolumineszenzspektren mehrfach CdS-gefüllter 60 V-Aluminiumoxid-membranen unter Verwendung einer 54 %igen CdCl_2 -Lösung.

Analog zu den mittels verdünnter Cadmiumchloridlösung erzeugten Füllungen ist eine Intensitätsabnahme der Matrixeigenlumineszenz sowie eine langwellige Verschiebung der kurzwelligen Emission mit zunehmender Füllungszahl zu erkennen. Diese Effekte treten jedoch in Folge der erhöhten Konzentration der Cadmiumsalzlösung bereits bei einem geringeren Membranfüllungsgrad auf.

Wesentliche Unterschiede zu den mit einer geringeren Cadmiumionen-Konzentration erzeugten Füllungen sind bei der O-Lumineszenz zu beobachten. So wird bereits nach einer einfachen Membranfüllung die maximale O-Lumineszenzintensität erzielt, die im Vergleich zu der intensivsten O-Emission einer dreifach mittels verdünnter Cadmiumchlorid-

lösung gefüllten Membran um den Faktor 2,3 verstärkt ist. Wie in Abb. 3-20 ersichtlich ist, kommt es ebenfalls zu der langwelligen Verschiebung der O-Lumineszenz mit zunehmendem Füllungsgrad. Die Verschiebung umfasst jedoch mit 78 nm gegenüber der verdünnten Lösung einen breiteren Spektralbereich zwischen 676 und 754 nm.

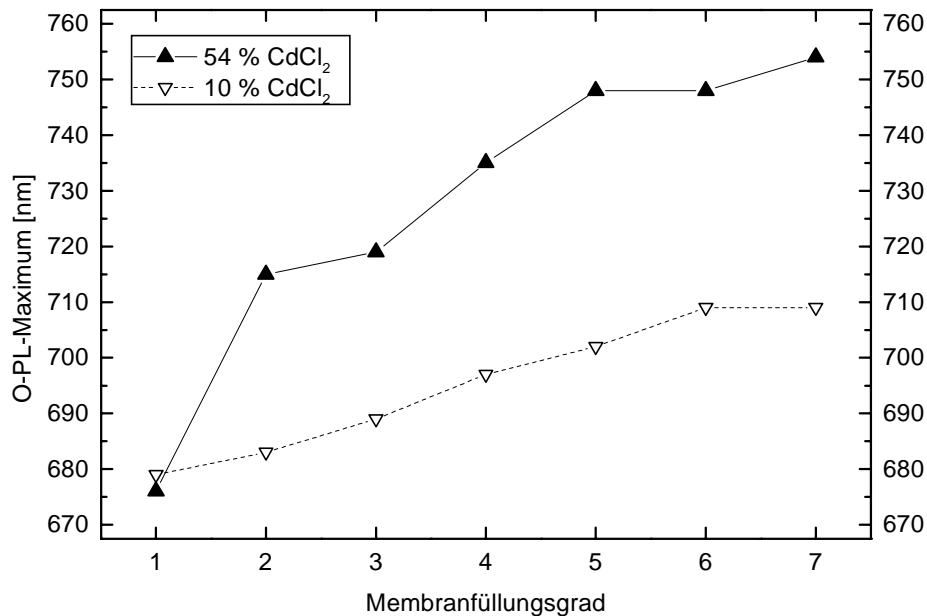


Abb. 3-20: Abhängigkeit der spektralen Lage der O-Lumineszenz vom Membranfüllungsgrad bei 60 V-Aluminiumoxidmembranen.

Die langwellige Verschiebung der Fluoreszenzmaxima mit zunehmendem Membranfüllungsgrad ist auf eine Verkleinerung der CdS-Bandlücke zurückzuführen. Von CdS-Einkristallen ist bekannt, dass eine Änderung der Bandlücke nicht nur mit einer energetisch entsprechenden Verschiebung der excitonischen Fluoreszenz sondern auch der O-Lumineszenz verbunden ist¹⁰⁰. Dabei stimmen die Verschiebungen der beiden Fluoreszenzsignale zwar tendenziell, jedoch nicht im Ausmaß überein. Dies bedeutet, dass mit der Verschiebung der Bandkanten, die sich direkt auf die excitonische Fluoreszenz auswirkt, eine Verschiebung der für die O-Lumineszenz verantwortlichen Haftstellen bzw. eine Änderung der Haftstellenpopulation auftreten muss.

Es ist anzunehmen, dass sich bei der Wiederholung der Membranfüllung CdS bevorzugt auf den durch die vorhergehende Füllung gebildeten Partikeln abscheidet. Dies führt zu einem CdS-Teilchenwachstum mit steigender Zahl an Füllungen und somit zu einer Abnahme der Energiezustandslücke. Dieser Sachverhalt ist deutlich in den Absorptionsspektren der mehrfach mit CdS gefüllten 60 V-Membranen zu erkennen (Abb. 3-21, S. 54). Als Folge des Größenquantisierungseffektes verschiebt sich die Absorptionskante mit zu-

nehmendem Membranfüllungsgrad zu längeren Wellenlängen. Gleichzeitig ist eine Zunahme der Absorption zu beobachten, die auf den Mengenzuwachs an CdS in den Poren zurückzuführen ist.

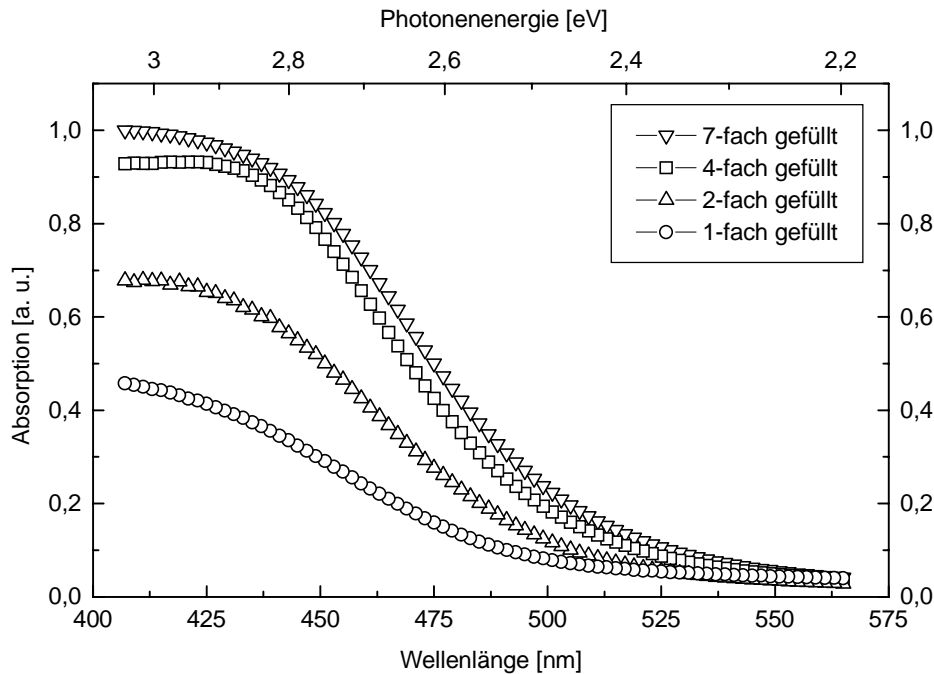


Abb. 3-21: Absorptionsspektren mehrfach CdS-gefüllter 60 V-Aluminiumoxidmembranen unter Verwendung einer 54 %igen CdCl_2 -Lösung.

Der zunehmende Einbau von CdS-Partikeln in die Membranporen mit steigender Zahl an Füllungen bedingt die bei verdünnten Lösungen zunächst zu beobachtende Zunahme der O-Fluoreszenzintensität bis zu einem Maximalwert. Die Abnahme der Lumineszenzintensität tritt ein, wenn durch weitere Füllungen die Konzentration bzw. der Teilchendurchmesser der fluoreszenzaktiven CdS-Partikel so groß wird, dass es aufgrund direkter Wechselwirkung der Teilchen zu einer strahlungslosen Energieübertragung und somit zu einer Konzentrationslöschung der Fluoreszenz kommt. Im Fall vollständig gefüllter Poren liegt keine partikelartige sondern vielmehr eine bulkartige Matrixfüllung vor. Dominiert ein solcher bulkartiger Zustand in der Matrix, verringert sich zum einen die Zahl fluoreszenzaktiver CdS-Nanopartikel und zum anderen die photonenabsorbierende und -emittierende Oberfläche des Halbleiters. Bereits das mit zunehmendem Füllungsgrad beobachtete Teilchenwachstum bedingt eine Abnahme des Oberflächenatomanteils. Die dadurch geringere Zahl an Haftstellen sollte sich unmittelbar auf die Intensität der strahlenden Rekombination eingefangener Ladungsträger auswirken.

Mit Hilfe der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen der CdS-Al₂O₃-Komposite gelang es, die Membranfüllungen sichtbar zu machen und die vorgestellten Korrelationen zwischen Photolumineszenz und Membranfüllungsgrad zu bestätigen.

Durch beidseitiges Ionenstrahlätzen der gefüllten Membranen ist es möglich, von der Ober- und Unterseite der Membran Matrix- und Füllungsmaterial keilförmig abzutragen, so dass die Komposite im Mittelpunktbereich für TEM-Aufsichtsaufnahmen ausreichend elektronentransparent sind. Diese Betrachtungsweise bietet im Vergleich zu Querschnittsaufnahmen den Vorteil, dass trotz des geringen Kontrastes der CdS-Partikel gegenüber dem Matrixmaterial diese aufgrund des Kontrastes gegenüber ungefüllten Membranbereichen besser sichtbar gemacht werden können. Eine Kontrasterhöhung war aufgrund einer nicht durchführbaren halbleiterspezifischen TEM-Einstellung nicht möglich. Das Ätzen der gefüllten Membranen erfolgte mit einem Argon-Ionenstrahl mit einer Strahlenergie von 4,5 keV in einem Winkel zur Probe von 9 ° und bei einer Probenrotation von 6 U/min. Die Ätzdauer betrug in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht und der Porenfüllung zwischen 8 und 22 Stunden.

Im Folgenden werden die Membranfüllungen von drei signifikanten CdS-gefüllten 60 V-Aluminiumoxidmembranen anhand der TEM-Aufsichtsaufnahmen diskutiert. Die Photolumineszenzspektren dieser einfach bzw. mehrfach mit unterschiedlich konzentrierten Cadmiumchloridlösungen dargestellten Komposite sind in Abb. 3-22 gegenübergestellt.

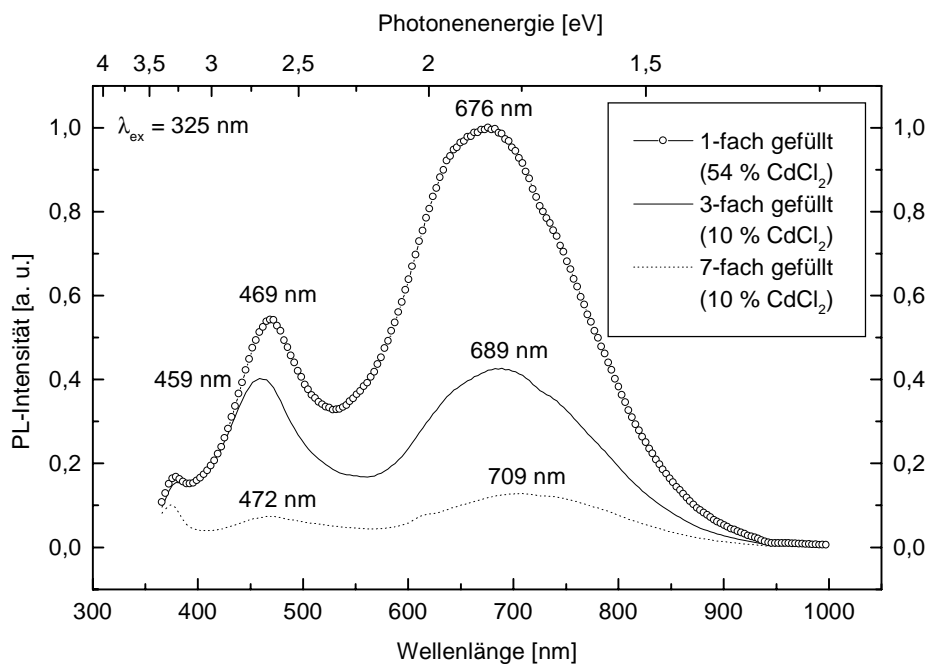


Abb. 3-22: Photolumineszenzspektrum einer 1-fach (54 % CdCl₂), 3-fach (10 % CdCl₂) und 7-fach (10 % CdCl₂) CdS-gefüllten 60 V-Aluminiumoxidmembran.

In Abb. 3-23 ist exemplarisch für vielfach CdS-gefüllte Membranen die Füllung einer siebenfach gefüllten Matrix in einer TEM-Aufsichtsaufnahme zu sehen. Neben partiell gefüllten Poren ist etwa die Hälfte der Poren vollständig gefüllt. Die ausgesprochen geringe Neigung dieses Komposits zur Photolumineszenz ist somit, wie bereits erwähnt, auf eine bulkartige Matrixfüllung zurückzuführen. Diese kompakten und dadurch fluoreszenzlöschenden Porenfüllungen werden, wie im vorliegenden Fall ersichtlich ist, bereits bei Mehrfachfüllungen mit verdünnten Cadmiumsalzlösungen realisiert.

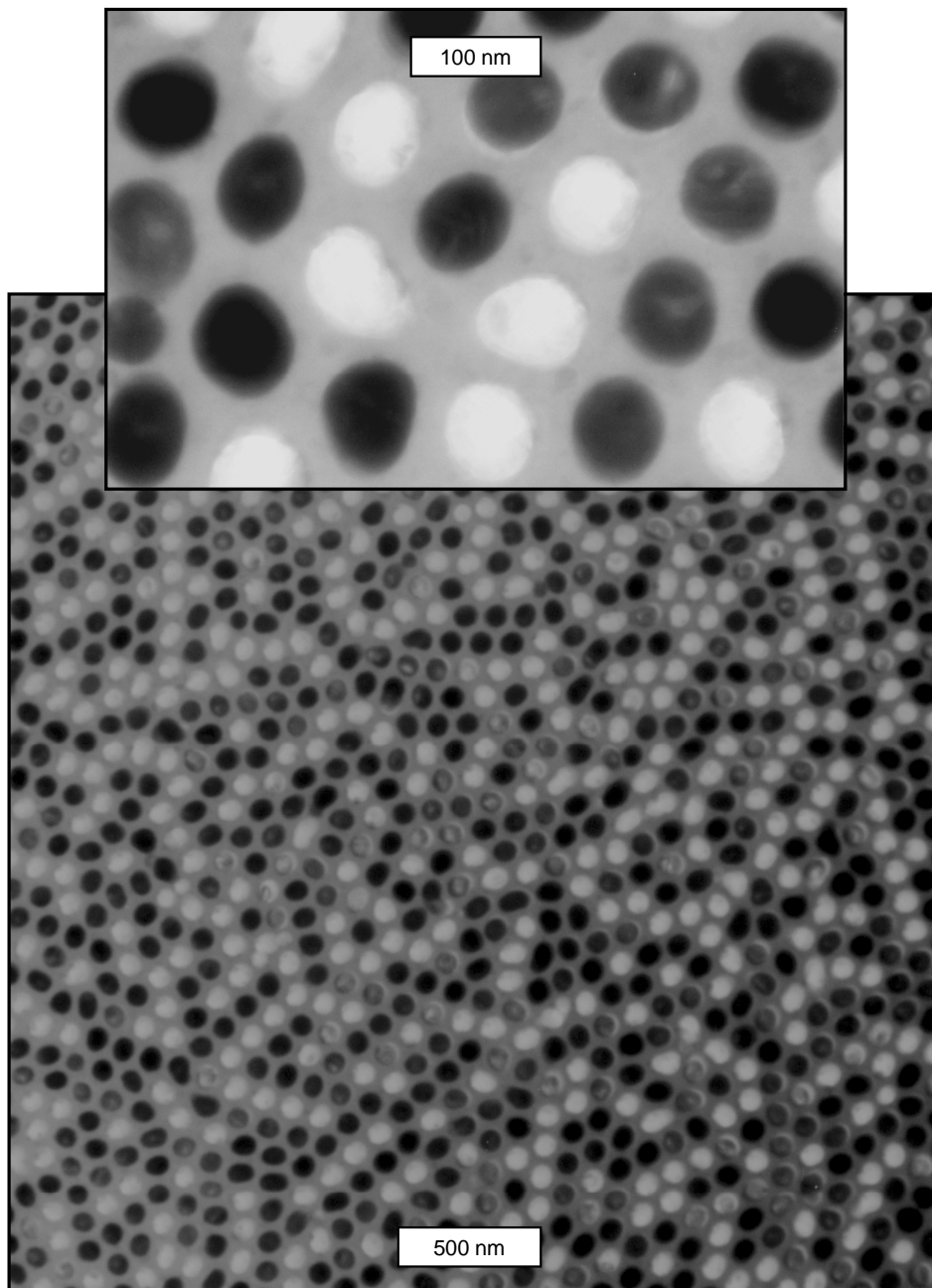


Abb. 3-23: TEM-Aufsichtsaufnahmen einer ionenstrahlgeätzten, 7-fach gefüllten 60 V-Aluminiumoxidmembran (10 % CdCl_2).

Es wurde bereits gezeigt, dass mittels verdünnter Cadmiumchloridlösung gefüllte 60 V-Membranen nach dreifacher Füllung eine maximale Fluoreszenzfähigkeit aufweisen, deren O-Lumineszenzintensität im Vergleich zu der zuvor diskutierten siebenfach gefüllten Membran um den Faktor 3,3 größer ist (Abb. 3-22, S. 55). Der überwiegende Teil der dreifach gefüllten Poren ist im Gegensatz zu der siebenfach gefüllten Membran nur partiell gefüllt (Abb. 3-24).

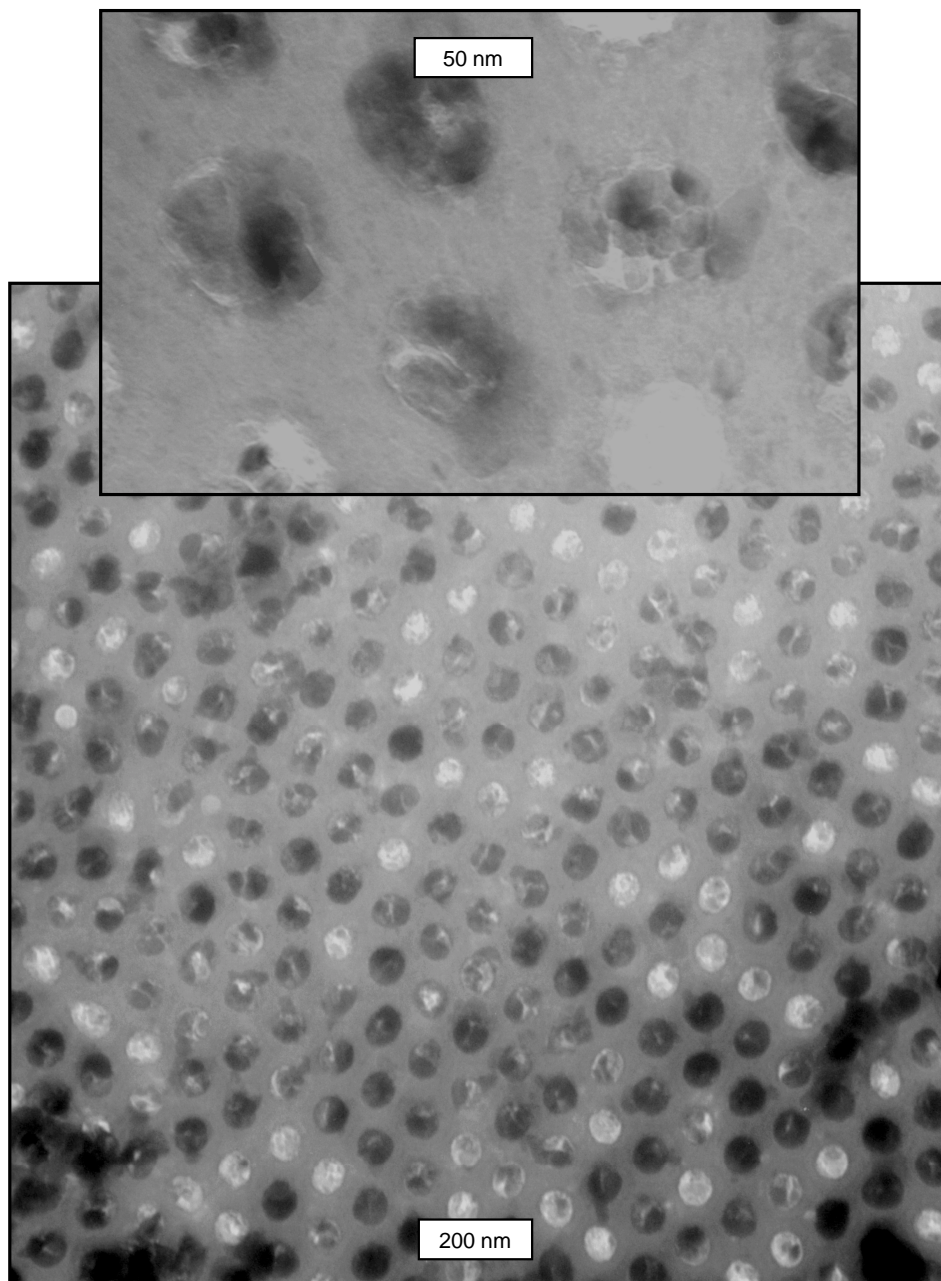


Abb. 3-24: TEM-Aufsichtsaufnahmen einer ionenstrahlgeätzten, 3-fach gefüllten 60 V-Aluminiumoxidmembran (10 % CdCl₂).

Dabei erfolgt die Porenfüllung von der Membranwand aus. Diese wird sowohl schicht- als auch partikelartig belegt, wobei sich die teilweise über 10 nm großen CdS-Teilchen in

enger Nachbarschaft zueinander befinden. Eine kompakte bulkartige Füllung der Membran ist nur im Ausnahmefall zu erkennen.

Die intensivste Photolumineszenz aller untersuchten 60 V-Komposite zeigt die mit konzentrierter Cadmiumchloridlösung einfach gefüllte Aluminiumoxidmembran (Abb. 3-22, S. 55). In Abb. 3-25 sind zwei TEM-Aufsichtsaufnahmen dieses Komposits zu sehen.

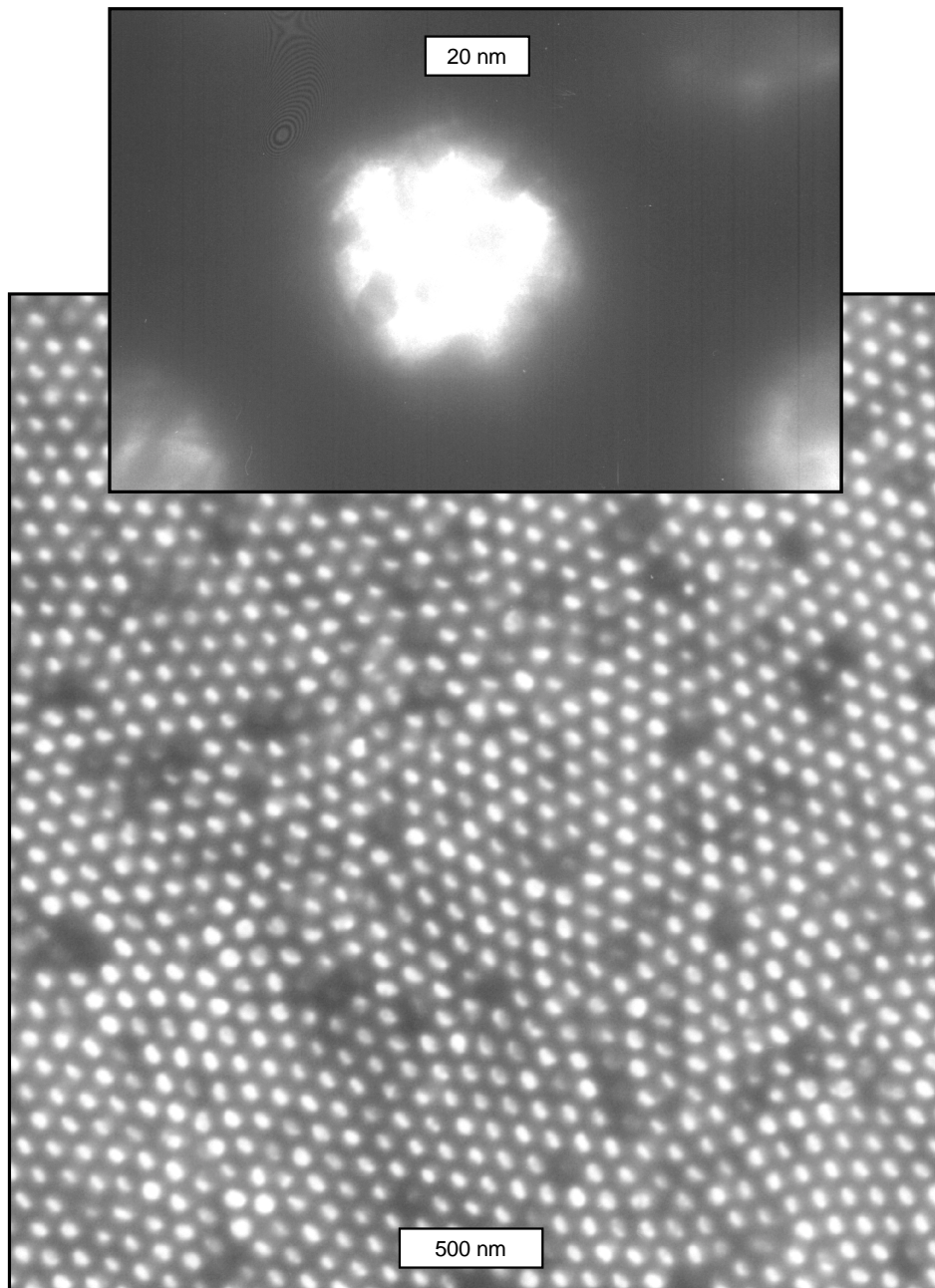


Abb. 3-25: TEM-Aufsichtsaufnahmen einer ionenstrahlgeätzten, 1-fach gefüllten 60 V-Aluminiumoxidmembran (54 % CdCl_2).

Nur sehr wenige Poren weisen eine annähernd vollständige Füllung auf. Bei den meisten Poren ist hingegen eine dünne und vollständige Belegung der Porenwand mit CdS zu er-

kennen. In der 20 nm-Vergrößerung wird eine schichtartige Belegung der Porenwand mit an der Schichtoberfläche befindlichen CdS-Nanoteilchen sichtbar.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen die Annahme, dass eine maximale Emissionsintensität bei einem Füllungsgrad erzielt wird, bei dem lediglich die Porenwand mit einer CdS-Partikelschicht belegt ist. Vollständig gefüllte Membranporen wirken sich negativ auf die Fluoreszenzaktivität der Komposite aus. Für die hier vorgestellten 60 V-Aluminiumoxidmembranen wird die hinsichtlich der Fluoreszenz optimale Füllungscharakteristik durch eine einmalige Füllung unter Verwendung einer konzentrierten Cadmiumchloridlösung realisiert. Bei Verwendung von verdünnten Cadmiumsalzlösungen beträgt der hinsichtlich der Fluoreszenz intensitätsoptimale Füllungsgrad drei.

EDX-analytische Untersuchungen der ionenstrahlgeätzten CdS-Al₂O₃-Komposite zeigen, dass bei diesem Füllungsgrad der Cd- und S-Atomanteil identisch ist. Ein Cd/S-Atomverhältnis von eins ist nur bei Membranfüllungen mit verdünnten Lösungen zu beobachten. So wird bei Verwendung konzentrierter Cadmiumchloridlösungen eine maximale Photolumineszenzintensität mit einer CdS-Füllung erzielt, die einen Cadmiumüberschuss aufweist. Es ist literaturbekannt, dass die Intensität der Haftstellenlumineszenz sowohl mit wachsendem Einbau von Cadmiumionen auf Zwischengitterplätzen als auch durch eine steigende Zahl an Schwefelfehlstellen im CdS-Gitter zunimmt¹⁰⁰.

Eine Wiederholung der Membranfüllung mit konzentrierten Lösungen bedingt eine weitere Verstärkung des Cadmiumüberschusses. Dagegen führen Membranfüllungen über den intensitätsoptimalen Füllungsgrad hinaus mit verdünnten Lösungen zu einem Schwefelüberschuss. Dieser wirkt sich im Gegensatz zum Cadmiumüberschuss negativ auf die Fluoreszenzintensität aus.

Gemeinsam ist allen im nasschemischen Verfahren dargestellten CdS-Füllungen der Einbau von Chloridionen, der durch Mehrfachfüllungen verstärkt wird und durch mehrmaliges Waschen nach der CdS-Bildung nicht reduziert werden kann. Eine daraus resultierende Schwächung der Fluoreszenz ist jedoch nicht zu beobachten. Chloridionen verursachen als Elektronendonatoren das Auftreten von zusätzlichen Elektronenniveaus, die sich um 0,033 eV unterhalb der CdS-Leitungsbandkante befinden⁸⁶.

In Abb. 3-26 ist das EDX-Spektrum einer fünffach CdS-gefüllten 60 V- und einer Anotop-Membran gezeigt, die aufgrund der verwendeten konzentrierten Cadmiumchloridlösung einen Cadmiumionenüberschuss aufweisen. Dieser wurde ebenso wie der Chloridionen-Einbau durch die lumineszenzlöschende Mehrfachfüllung deutlich verstärkt. Es ist zu erkennen, dass trotz der geringeren inneren Oberfläche der Anotop-Membranen im Vergleich zu 60 V-Membranen der Anteil des eingebrachten Füllungsmaterials mit dem Porendurchmesser zunimmt. Die weiteren Einflüsse des Porendurchmessers auf das photolumineszente Verhalten der CdS-Al₂O₃-Komposite werden im folgenden Abschnitt behandelt.

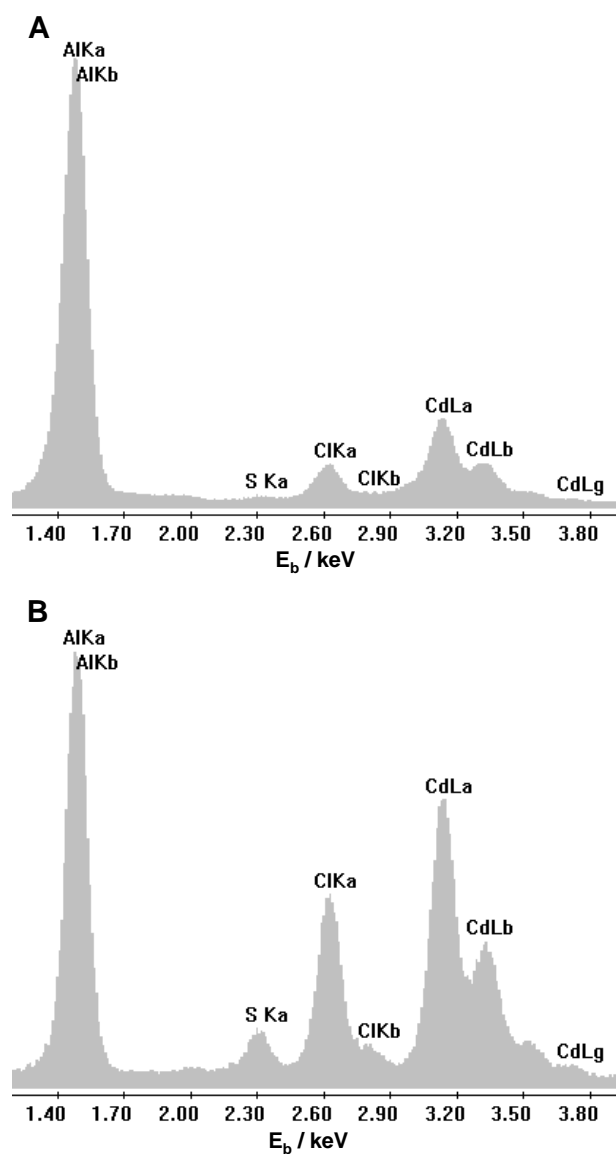


Abb. 3-26: EDX-Spektrum einer 5-fach CdS-gefüllten 60 V- (A) und einer Anotop-Membran (B) unter Verwendung einer 54 %igen CdCl₂-Lösung.

3.3.2.3 Photolumineszenzabhängigkeit von der Porengeometrie

Im Folgenden wird die Frage geklärt, inwieweit der Porendurchmesser der Membranen Einfluss auf die im vorhergehenden Abschnitt gemachten Abhängigkeiten und somit auf das photolumineszente Verhalten der Komposite nimmt.

In Tab. 3-3 werden die Photolumineszenzmaxima von mehrfach CdS-gefüllten 20 V- und Anotop-Membranen als exemplarische Vertreter besonders geringer bzw. großer Porendurchmesser den bereits vorgestellten Emissionsmaxima von 60 V-Kompositen gegenübergestellt.

Tab. 3-3: Photolumineszenzmaxima mehrfach CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen.

| CdS-Füllungen | c (CdCl ₂) [%] | Photolumineszenzmaxima [nm] | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----|--------------|-----|----------------|-----|
| | | 20 V-Membran | | 60 V-Membran | | Anotop-Membran | |
| 1-fach | 10 | 683 | 472 | 679 | 452 | 663 | 452 |
| | 54 | 643 | 472 | 676 | 469 | 617 | 465 |
| 2-fach | 10 | 683 | 469 | 683 | 459 | 696 | 469 |
| | 54 | 696 | 0 | 715 | 472 | 650 | 465 |
| 3-fach | 10 | 683 | 469 | 689 | 459 | 702 | 469 |
| | 54 | 702 | 0 | 719 | 472 | 650 | 465 |
| 4-fach | 10 | 696 | 469 | 697 | 465 | 702 | 472 |
| | 54 | 702 | 0 | 735 | 469 | 663 | 469 |
| 5-fach | 10 | 709 | 469 | 702 | 465 | 725 | 472 |
| | 54 | 705 | 0 | 748 | 469 | 676 | 469 |
| 6-fach | 10 | 748 | 472 | 709 | 472 | 719 | 472 |
| | 54 | 748 | 0 | 748 | 469 | - | - |
| 7-fach | 10 | 735 | 469 | 709 | 472 | 741 | 472 |
| | 54 | 741 | 0 | 754 | 469 | 676 | 469 |
| Anregungswellenlänge: 325 nm | | | | | | | |

Während sich die nur wenigen detektierbaren excitonischen Emissionsmaxima der 20 V-Komposite hinsichtlich ihrer spektralen Lage uneinheitlich mit zunehmendem Füllungsgrad verhalten, ist bei den Kompositen mit großen Porendurchmessern eine geringe langwellige Verschiebung dieser Fluoreszenz festzustellen.

Wie bei den 60 V-Kompositen ist sowohl bei den CdS-gefüllten 20 V-Membranen als auch bei den Anotop-Membranen eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung der O-Lumineszenzmaxima mit zunehmendem Füllungsgrad zu beobachten (Abb. 3-27, Abb. 3-28). Diese tritt dabei unabhängig von der verwendeten Konzentration der Cadmiumchloridlösung auf.

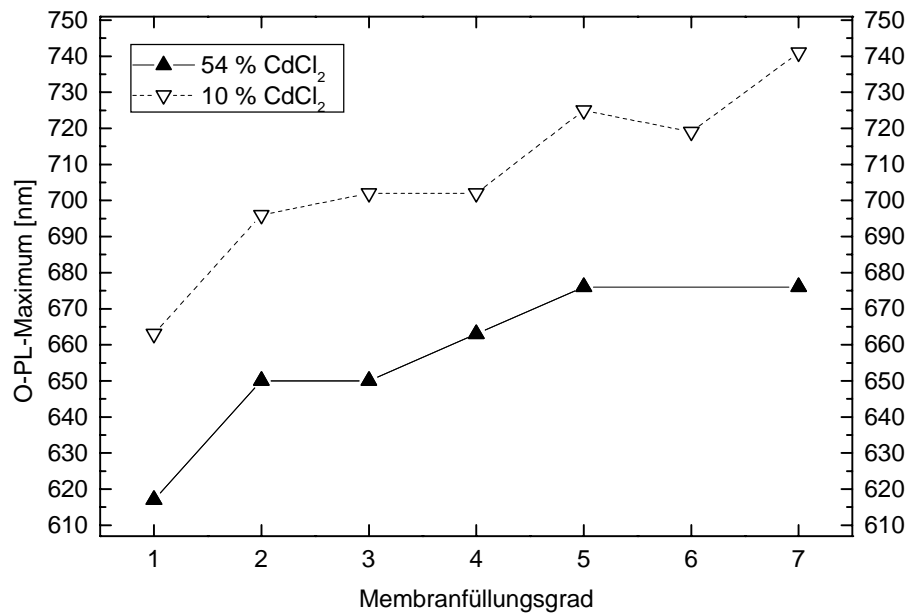


Abb. 3-27: Abhängigkeit der spektralen Lage der O-Lumineszenz vom Membranfüllungsgrad bei Anotop-Membranen.

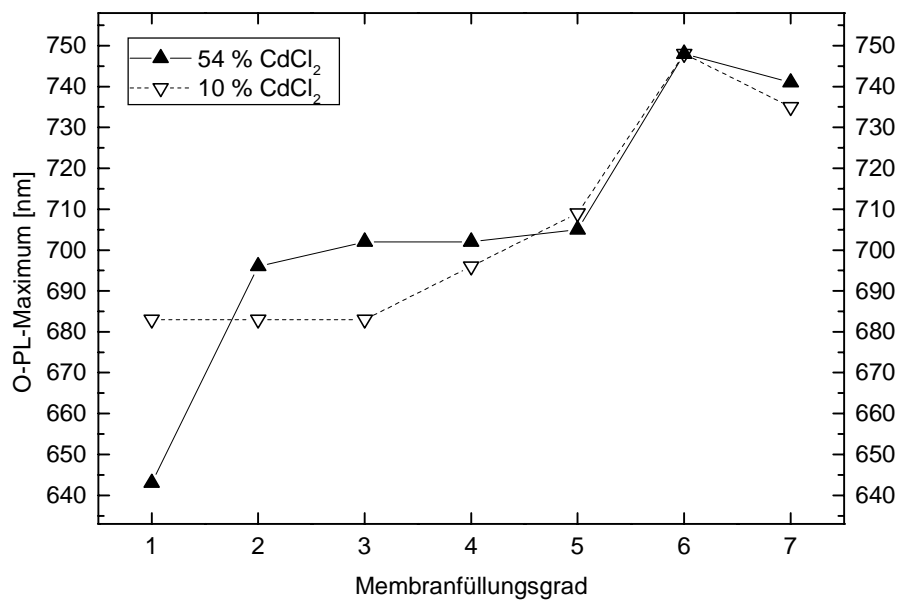


Abb. 3-28: Abhängigkeit der spektralen Lage der O-Lumineszenz vom Membranfüllungsgrad bei 20 V-Aluminiumoxidmembranen.

Gleichzeitig findet sowohl bei den 20 V- als auch bei den Anotop-Membranen mit der langwelligen Verschiebung der O-Lumineszenzmaxima eine Verschiebung der Absorptionskanten zu längeren Wellenlängen statt. Dies erfolgt analog zu den 60 V-Kompositen und zeigt die Abnahme der Bandlücke mit steigender Zahl der Membranfüllungen.

Eine Korrelation zwischen der spektralen Lage der langwelligen Fluoreszenz und dem Porendurchmesser ist nicht zu erkennen. Auch die excitonische Fluoreszenz kann hinsichtlich ihrer Energie nicht gezielt durch den Porendurchmesser beeinflusst werden, so dass kein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und dem Porendurchmesser festgestellt werden kann.

Die Photolumineszenzintensität ist jedoch deutlich von der Porengeometrie abhängig. Signifikante Intensitätsänderungen mit dem Porendurchmesser und dem Membranfüllungsgrad sind insbesondere bei der O-Lumineszenz festzustellen. In Abb. 3-29 wird die Intensitätsabhängigkeit vom Porendurchmesser mit Konzentrations- und Membranfüllungsgrad-Abhängigkeiten zusammenfassend dargestellt.

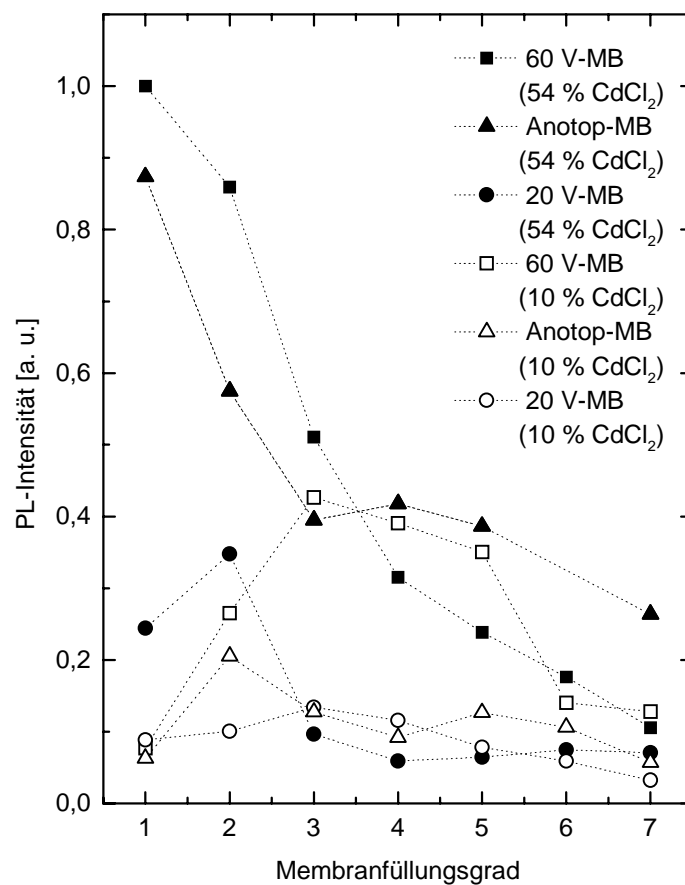


Abb. 3-29: Abhängigkeit der O-Lumineszenzintensität von der Cadmiumsalz-Konzentration, dem Füllungsgrad und dem Porendurchmesser der Matrix.

Bei Verwendung konzentrierter Cadmiumsalzlösungen wird bei allen untersuchten Porendurchmessern zwischen 20 und 200 nm eine gegenüber den mit verdünnten Cadmiumchloridlösungen gefüllten Membranen deutlich erhöhte Photolumineszenzintensität beobachtet. Dabei wird die maximale Fluoreszenz bei Membranen mit einer Anodisierspannung unterhalb von 60 V nach einer zweimaligen CdS-Füllung, bei Membranen mit größeren Anodisierspannungen bereits nach einer einmaligen Matrixfüllung realisiert. Maximale Emissionsintensitäten werden unter Verwendung konzentrierter Eduktlösungen von Porendurchmessern größer 70 nm (60 V-Membranen) erzielt.

Dass größere Porendurchmesser zu intensiver lumineszierenden Kompositen führen, ist im nasschemischen Darstellungsverfahren begründet. Zu erwarten ist ein gegenteiliges Verhalten, da mit zunehmendem Porendurchmesser die Porendichte und somit die innere Oberfläche abnimmt. Damit verringert sich auch die photonenabsorbierende und -emittierende CdS-Oberfläche. Dieser für die Fluoreszenz nachteilige Effekt wird jedoch durch die Vorteile großer Porendurchmesser beim Füllungsverfahren überkompensiert, die im Folgenden erläutert werden.

In Abb. 3-30 ist die TEM-Querschnittsaufnahme eines Ultramikrotomschnitts einer dreifach CdS-gefüllten 15 V-Membran zu sehen.

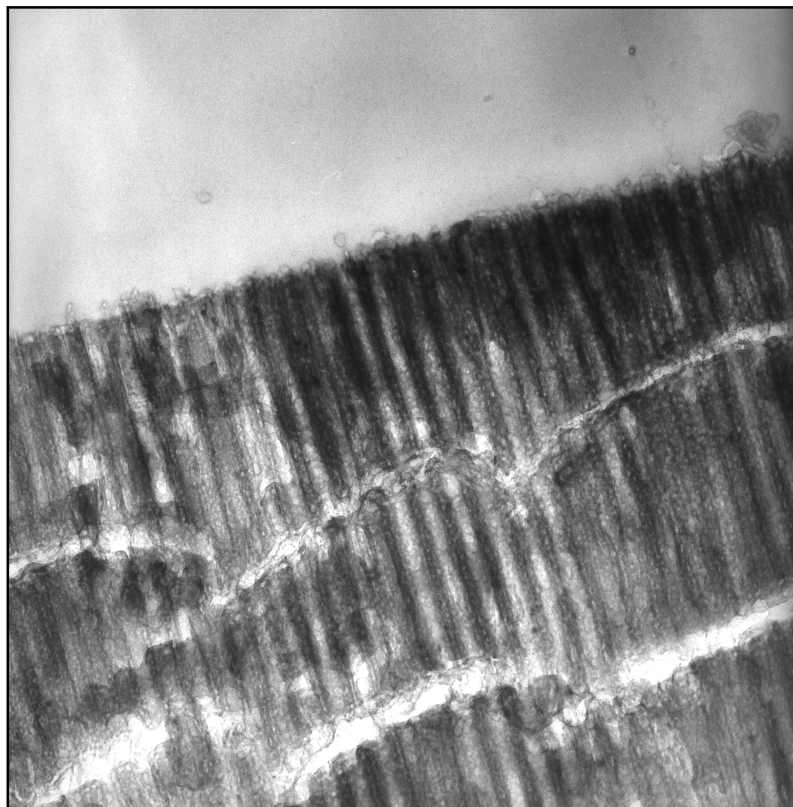


Abb. 3-30: TEM-Querschnittsaufnahme einer 3-fach CdS-gefüllten 15 V-Aluminiumoxidmembran (5 % CdCl₂).

Deutlich ist die Abnahme der CdS-Partikeldichte von der Porenöffnung zum Inneren der Membran zu erkennen. Obwohl die Füllung unter Verwendung einer nur 5 %igen Cadmiumchloridlösung vorgenommen wurde, sind die Poren im oberen Membranbereich durch die CdS-Füllung verschlossen, so dass tiefere Porenwandbereiche immer weniger belegt werden. Die bulkartige CdS-Füllung im Bereich der Porenöffnungen bedingt neben der nur partiellen Porenwandbelegung im inneren Membranbereich die im Vergleich zu größeren Porendurchmessern geringere Fluoreszenzintensität kleiner 15-40 V-Komposite.

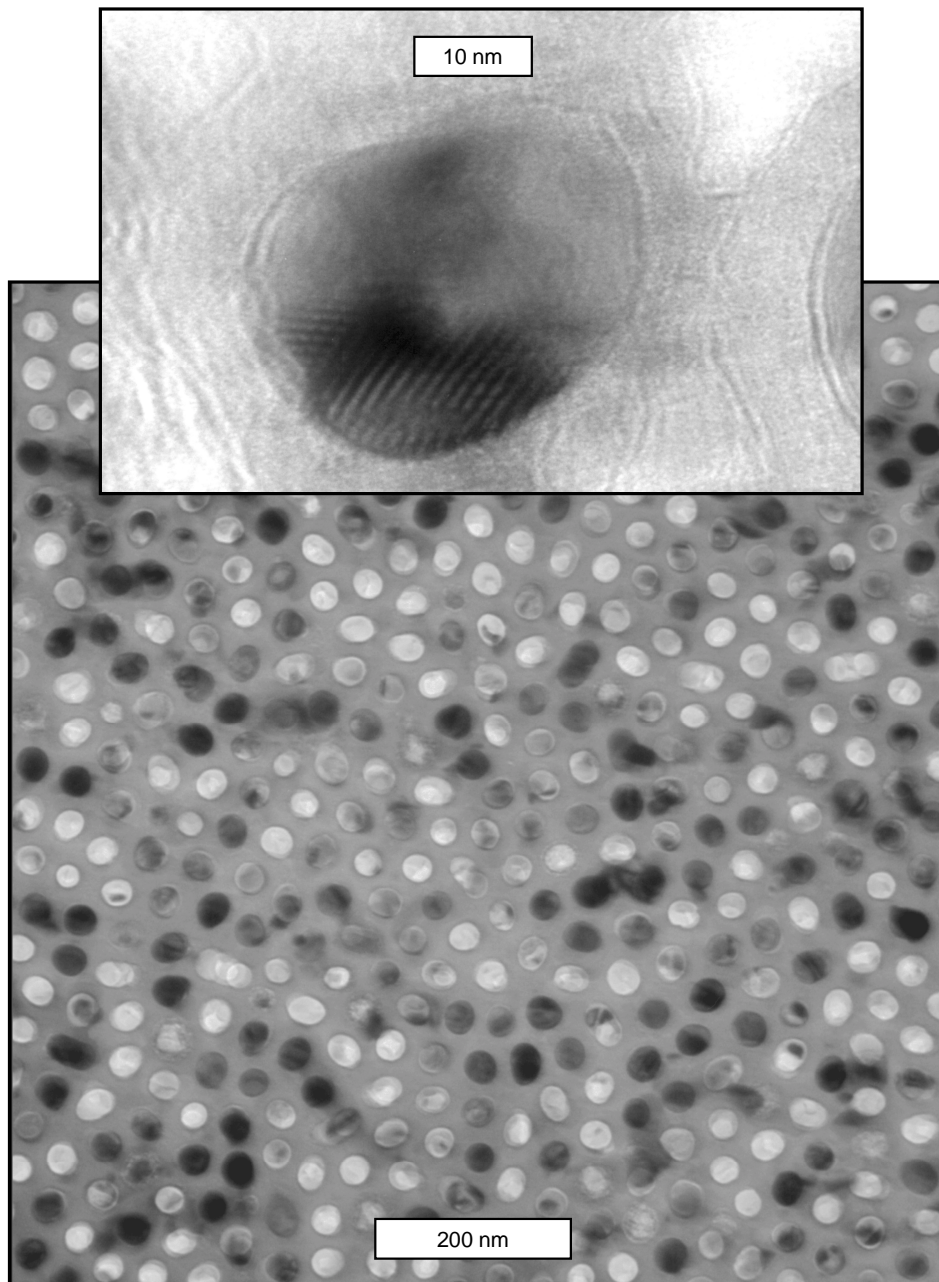


Abb. 3-31: TEM-Aufsichtsaufnahmen einer ionenstrahlgeätzten, 1-fach gefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembran (54 % CdCl₂).

Die TEM-Aufsichtsaufnahme in Abb. 3-31 (S. 65) einer einmalig mittels konzentrierter Cadmiumchloridlösung gefüllten 20 V-Membran zeigt, dass bereits ohne eine Wiederholung des Füllungsprozesses zahlreiche Poren vollständig gefüllt sind. Anhand der 10 nm-Aufnahme einer gefüllten Pore wird die Kristallinität der kompakten CdS-Füllung offensichtlich. Es ist deutlich eine schichtartige, periodische Anordnung zu erkennen, wobei aufgrund des Moiré-Effektes die tatsächlichen Netzebenen nur schwach im Hintergrund sichtbar werden. Eine fluoreszenzoptimale dünne Belegung der Porenwand mit einer CdS-Partikelschicht, wie dies bei größeren Porendurchmessern nach einer einmaligen Füllung zu beobachten ist, ist bei kleinen Porendurchmessern nicht realisierbar.

Dass Membranen mit größeren Porendurchmessern auch nach Mehrfachfüllungen deutlich intensiver fluoreszierende Komposite im Vergleich zu Matrizes mit kleinen Porendurchmessern bilden, geht aus Abb. 3-29 (S. 63) eindeutig hervor. In Abb. 3-32 ist die Pore einer fünffach CdS-gefüllten Anotop-Membran zu sehen. Trotz der Mehrfachfüllung kommt es

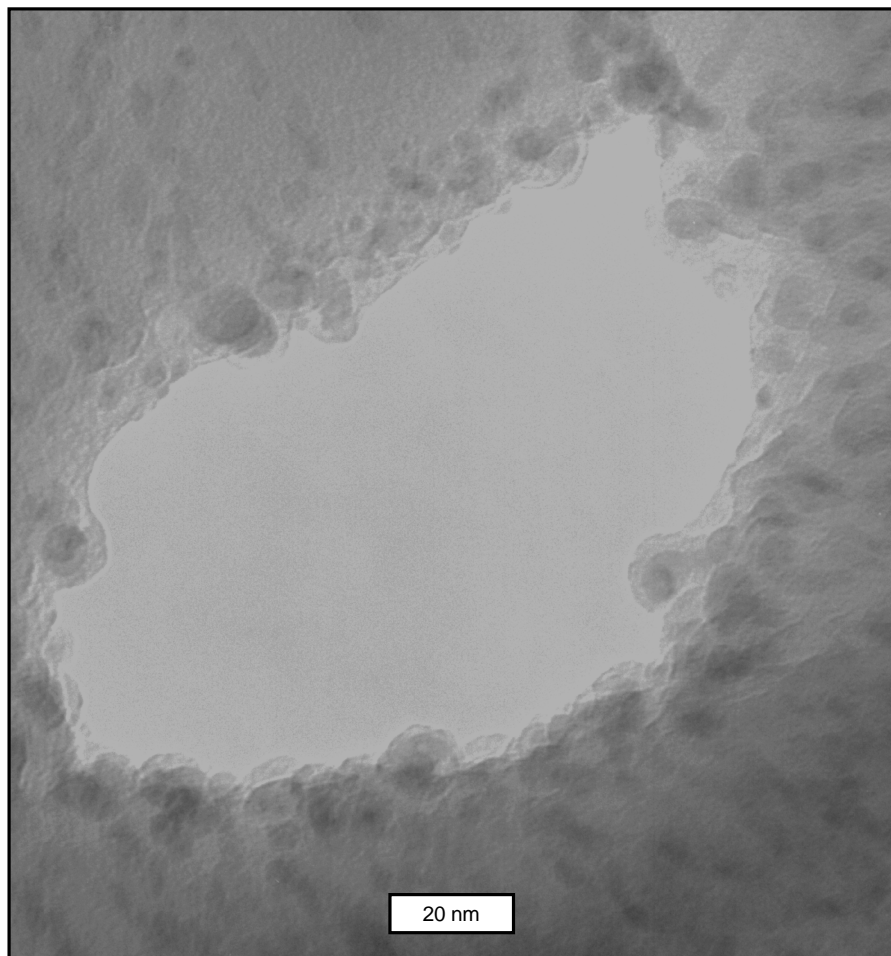


Abb. 3-32: TEM-Aufsichtsaufnahme einer ionenstrahlgeätzten, 5-fach gefüllten Anotop-Membran (10 % CdCl₂).

nicht zum Verschluss der Poren. Anotop-Membranen weisen unabhängig von der Cadmiumchlorid-Konzentration und dem Membranfüllungsgrad keine vollständig gefüllten Poren auf. Dies ist exemplarisch anhand der TEM-Aufsichtsaufnahme eines Anotop-Komposits in Abb. 3-33 zu sehen. Mit zunehmendem Füllungsgrad wächst die CdS-Schicht, wobei diese auch nach einem fünffachen Füllungsprozess noch mit CdS-Partikeln belegt ist (Abb. 3-32, S. 66).

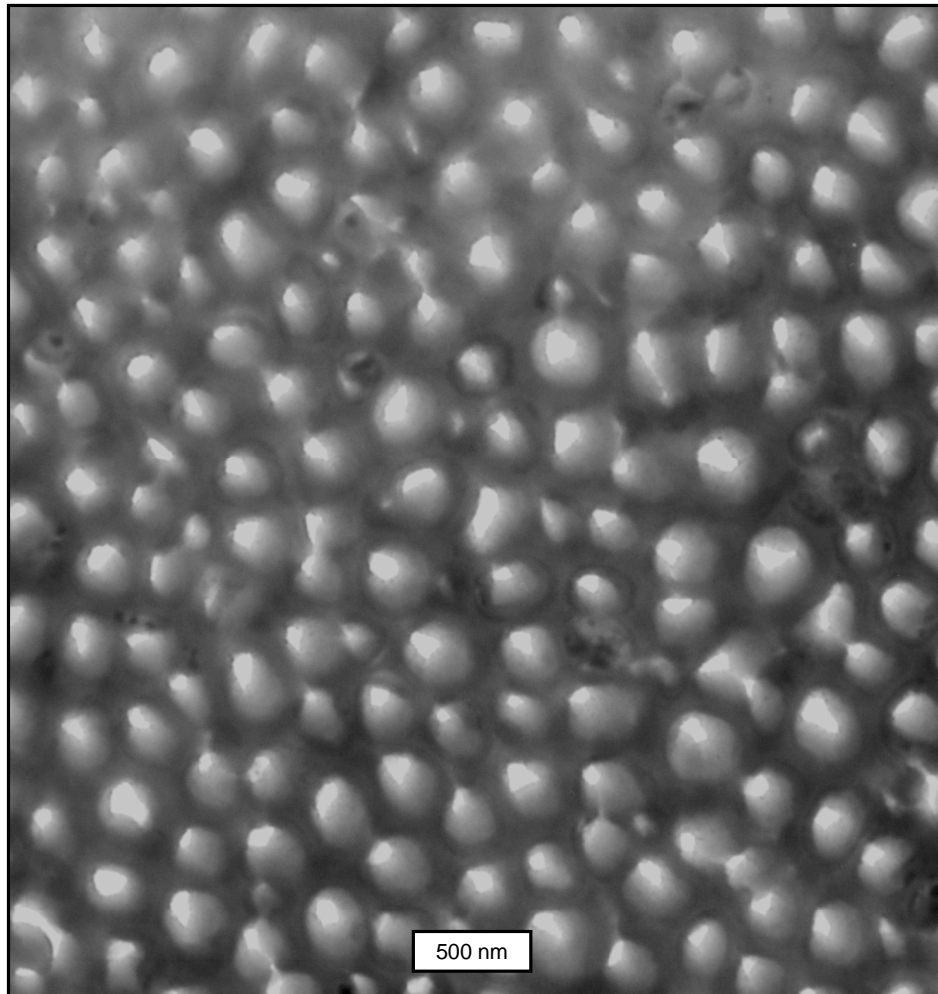


Abb. 3-33: TEM-Aufsichtsaufnahme einer ionenstrahlgeätzten, 5-fach gefüllten Anotop-Membran (10 % CdCl₂).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich die Porengeometrie nicht auf die energetische Lage, jedoch auf die Intensität der Fluoreszenz auswirkt. Dabei zeigen Membranen mit großen Porendurchmessern (60 V-Matrix) eine deutlich erhöhte Photolumineszenz. Große Porendurchmesser verhindern eine fluoreszenzschädliche, vollständige und somit bulkartige Porenfüllung. Eine dichte und zugleich dünne CdS-Belegung der Porenwand wird

durch konzentrierte Cadmiumchloridlösungen und Matrices mit großen Porendurchmessern erzielt und führt nach einmaliger Füllung zu maximalen Emissionen.

3.3.2.4 Photolumineszenzabhängigkeit von Membranfüllungs- und H₂S-Kontaktzeiten

Die Membranfüllungszeit umfasst den gesamten Zeitraum, in dem die Aluminiumoxidmembran der Cadmiumlösung im Vakuum und unter Stickstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Am Beispiel von mit gesättigter Cadmiumchloridlösung gefüllten 20 V-Membranen zeigt sich, dass das photolumineszente Verhalten der resultierenden CdS-Al₂O₃-Komposite sowohl von der Membranfüllungszeit als auch von der H₂S-Kontaktzeit abhängt.

In Abb. 3-34 sind die Photolumineszenzspektren von gefüllten Membranen mit unterschiedlicher Füllungsdauer dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Intensität der O-Lumineszenz als auch die der kurzwelligen Emission bei 469 nm mit zunehmender Füllungszeit abnimmt. Gleichzeitig ist eine bathochrome Verschiebung der O-Lumineszenzmaxima zu beobachten.

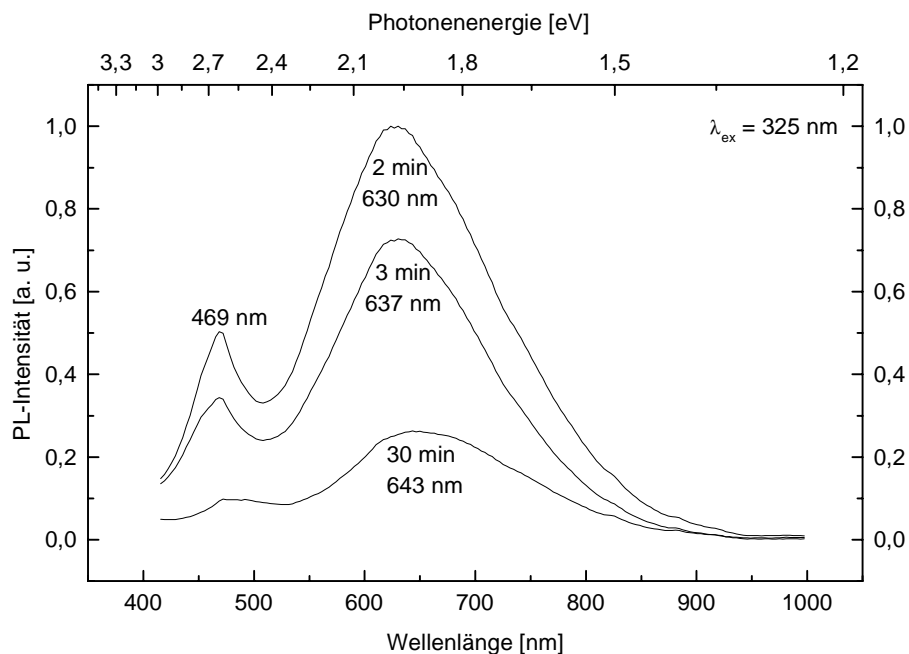


Abb. 3-34: Photolumineszenzspektren von CdS-gefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembranen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Membranfüllungszeiten.

Die ermittelte Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Membranfüllungszeit ist in Abb. 3-35 für den Zeitraum von 1-60 Minuten wiedergegeben. Dabei kann für Komposite nach einer Membranfüllungsdauer von 2 Minuten bereits eine maximale Intensität der kurz- und langwelligen Lumineszenzbanden detektiert werden.

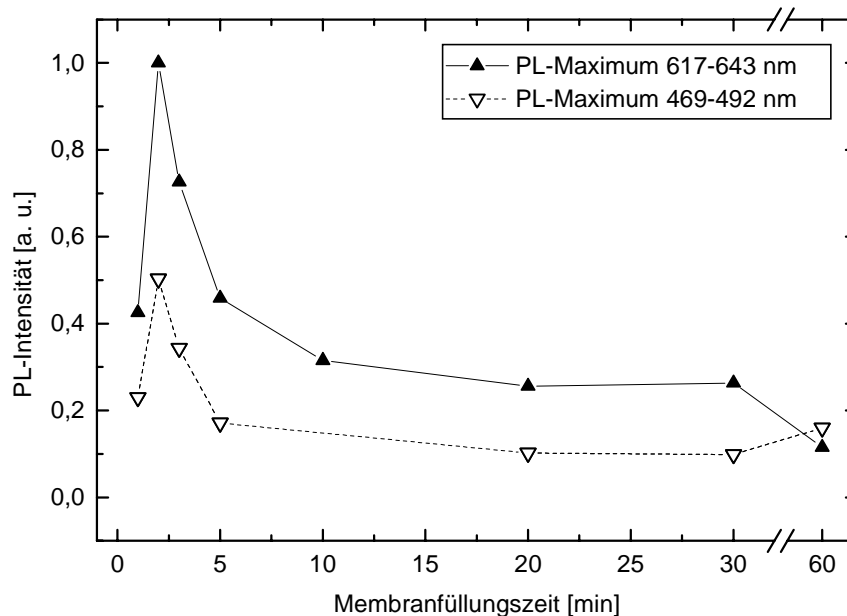


Abb. 3-35: Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Membranfüllungszeit am Beispiel eines 20 V-CdS-Al₂O₃-Komposits.

Die Intensitätszunahme bis zu einer Füllungszeit von 2 Minuten ist durch die mit der Zeit steigende Zahl an der Porenwand adsorbierter Cadmiumionen zu erklären. Durch eine hohe Porenwandbelegung mit Cadmiumionen nimmt die Zahl der durch die Fällungsreaktion gebildeten fluoreszenzaktiven CdS-Partikel zu. Für die oberhalb von 2 Minuten zu beobachtende kontinuierliche Intensitätsabnahme kann eine Quellung der Porenwand verantwortlich sein. Die dadurch verkleinerten Porenöffnungen erschweren den Eintritt von Schwefelwasserstoff und somit die CdS-Bildung.

In Abb. 3-36 (S. 70) ist die Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität CdS-gefüllter Membranen von der H₂S-Kontaktzeit während der nasschemischen Kompositerzeugung dargestellt. Zunächst ist mit zunehmender H₂S-Kontaktzeit ein Anstieg der Photolumineszenzintensität zu beobachten. Dabei wird bereits nach einer Fällungsdauer von 20 Sekunden sowohl für die langwellige als auch für die kurzwellige Emissionsbande eine maximale Intensität detektiert. Die Bildung der maximalen Zahl fluoreszenzaktiver CdS-Nanopartikel nach 20 Sekunden ist nur dadurch möglich, dass die an der Porenwand adsorbierten

Cadmiumionen direkt mit dem durch die Poren strömenden H_2S -Gas reagieren und somit die große innere Oberfläche der Matrix für eine schnelle Fällungsreaktion genutzt wird.

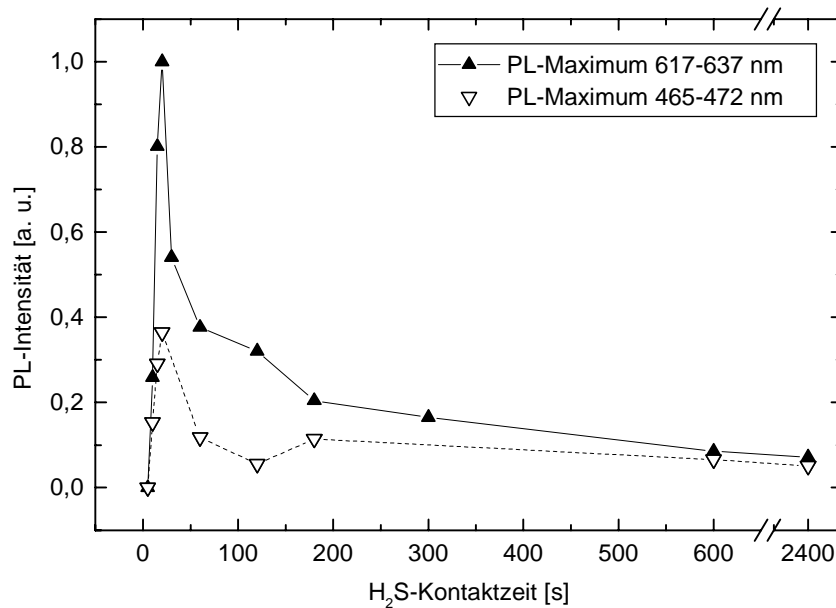


Abb. 3-36: Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der H_2S -Kontaktzeit am Beispiel eines 20 V-CdS- Al_2O_3 -Komposits.

Aus Abb. 3-36 wird ersichtlich, dass sich die Photolumineszenzintensität der mit CdS gefüllten Membranen, die über einen längeren Zeitraum einer Schwefelwasserstoffatmosphäre ausgesetzt werden, deutlich verringert. Mit zunehmender H_2S -Kontaktzeit sollte der Einbau von S- und HS-Gruppen in die Partikeloberfläche zunehmen. Diese fungieren jedoch als Haftstellen für Löcher und werden als Zentren für die strahlungslosen Rekombinationsprozesse in CdS-Partikeln betrachtet^{3,18,92}. Eine Zunahme dieser Zentren bedingt somit die beobachtete Abnahme der Fluoreszenzintensität.

Weiterhin wird mit zunehmender H_2S -Kontaktzeit der Cadmiumionenüberschuss und die Zahl der Schwefelfehlstellen im CdS-Gitter abgebaut. Ein Einbau von Cadmiumionen auf Zwischengitterplätzen begünstigt jedoch wie das Vorliegen von Schwefelfehlstellen die orange Haftstellenlumineszenz¹⁰⁰.

Zusätzlich nimmt mit der H_2S -Kontaktzeit die Salzsäure-Konzentration in den Poren zu, wodurch ab einer kritischen Konzentration die CdS-Fällung ausbleibt und die Auflösung der gebildeten CdS-Partikel einsetzt¹¹³.

3.3.2.5 Photolumineszenz getemperter CdS-Al₂O₃-Komposite

Die Frage nach der thermischen Beständigkeit der von CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen ausgehenden Photolumineszenz ist für spätere elektrische Kontaktierungen unerlässlich, da während der Beschichtung die gefüllten Membranen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.

In Abb. 3-37 sind die Fluoreszenzspektren von ungetemperten und getemperten 25 V-CdS-Al₂O₃-Kompositen dargestellt, die im nasschemischen Verfahren unter Verwendung einer 40 %igen Cadmiumchloridlösung erzeugt wurden. Die thermische Nachbehandlung erfolgte im Stickstoffstrom. Die Komposite wurden mit einem Laser bei 488 nm zur Lumineszenz angeregt.

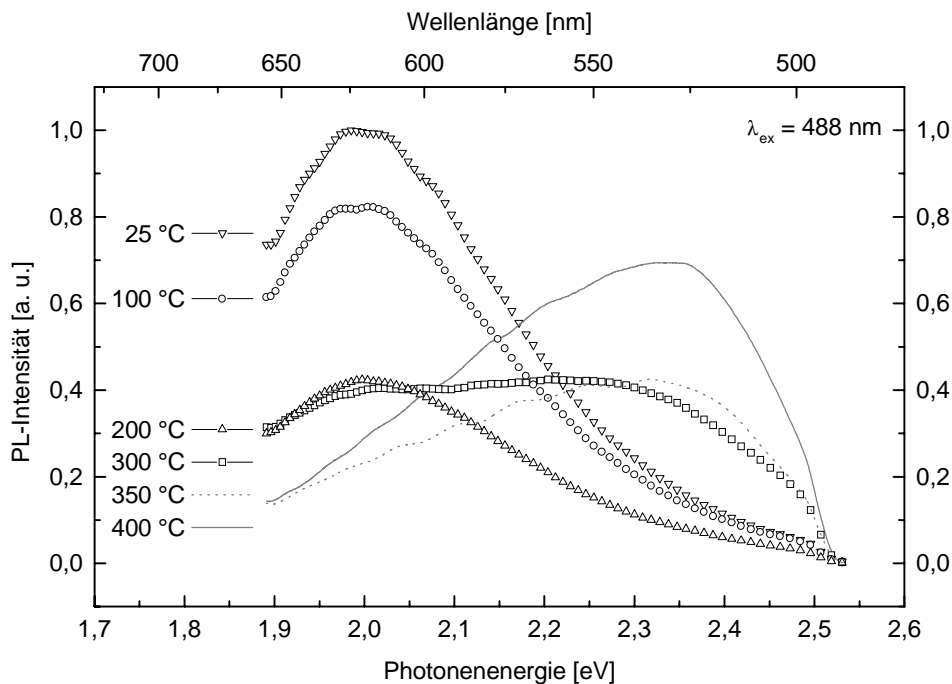


Abb. 3-37: Photolumineszenzspektren von getemperten CdS-gefüllten 25 V-Aluminiumoxidmembranen (40 % CdCl₂).

Es zeigt sich, dass die zwischen 614 und 629 nm auftretende breite O-Lumineszenz mit zunehmender Temperatur an Intensität verliert und oberhalb von 300 °C mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm nicht mehr detektierbar ist. Gleichzeitig tritt mit steigender Temperatur die Eigenlumineszenz der in Schwefelsäure hergestellten Membran zwischen 530 und 548 nm auf (Kap. 3.3.1, S. 37). Die bei 300 °C behandelte Membran besitzt ein Lumineszenzspektrum, dessen breites Signal aus der Überlagerung der vom CdS verursachten O-Lumineszenz und der thermisch aktivierten Eigenlumineszenz der

Matrix resultiert. Die bei Temperaturen oberhalb von 350 °C ausschließlich zu beobachtende Eigenlumineszenz nimmt erwartungsgemäß bei 400 °C an Intensität zu.

In Tab. 3-4 sind neben den Photolumineszenzmaxima bei einer Laseranregung von 488 nm die Emissionsmaxima einer hochenergetischen Anregung bei 325 nm zusammengefasst.

Tab. 3-4: Photolumineszenzmaxima getemperter, CdS-gefüllter 25 V-Aluminiumoxid-membranen (40 % CdCl₂).

| thermische Behandlung [°C] | Photolumineszenzmaxima [nm] (PL-Intensität [a. u.]) | | | |
|----------------------------------|--|--------------|--|------------|
| | $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ | | $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ | |
| | | | | |
| 25 | 623 (1,00) | 616 (0,99) | 676 (1,00) | 472 (0,16) |
| 100 | 629 (0,81) | 617 (0,82) | 678 (0,94) | 469 (0,21) |
| 200 | 620 (0,43) | 0 | 683 (0,62) | 469 (0,23) |
| 250 | - | - | 696 (0,43) | 472 (0,17) |
| 300 | ≈ 614 (0,41) | ≈ 548 (0,42) | 725 (0,38) | 472 (0,16) |
| 350 | 0 | 534 (0,43) | 754 (0,16) | 472 (0,12) |
| 400 | 0 | 530 (0,69) | 663 (0,12) | 469 (0,15) |

Die bei 325 nm angeregten Komposite weisen neben der O-Lumineszenz eine intensitätschwache blaue Emission zwischen 469 und 472 nm auf, für deren spektrale Lage und Intensität keine Korrelation mit der thermischen Nachbehandlung detektierbar ist.

Hingegen ist die O-Lumineszenz hinsichtlich der Intensität und der spektralen Lage durch eine Temperung der Komposite deutlich zu beeinflussen. In Abb. 3-38 (S. 73) ist gezeigt, wie die Photolumineszenzintensität kontinuierlich mit der Temperatur abnimmt und nach einer thermischen Behandlung bei 400 °C nur noch ein Zehntel der Intensität einer ungetemperten CdS-gefüllten Membran besitzt.

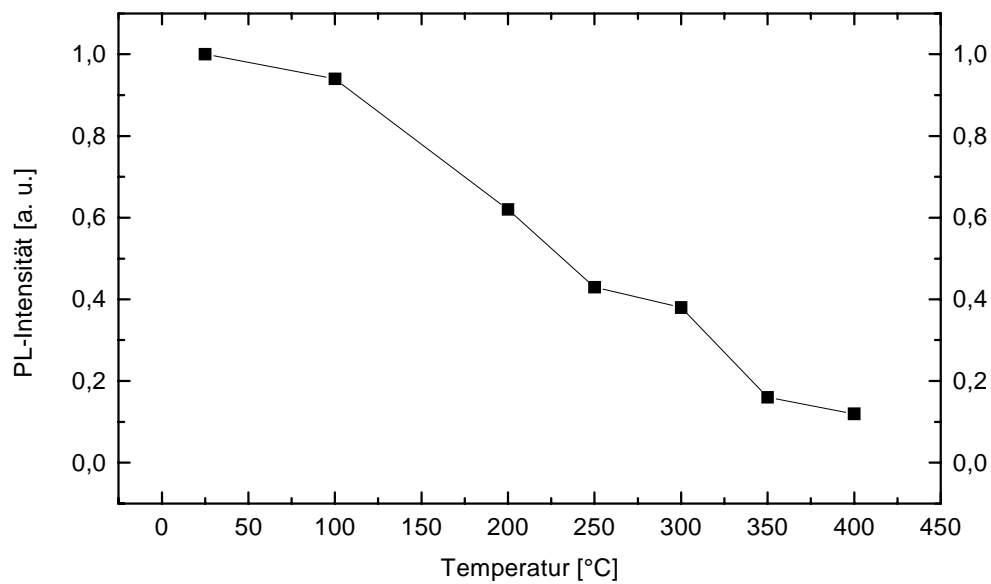


Abb. 3-38: Abhängigkeit der O-Photolumineszenzintensität von der thermischen Behandlung ($\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$).

Abb. 3-39 zeigt, wie die spektrale Lage des Maximums der CdS-Haftstellen-Lumineszenz von der Temperatur abhängt. Mit steigender Temperatur ist bis 350 °C eine langwellige Verschiebung der Emissionsmaxima von 676 nm nach 754 nm zu beobachten. Die bei 400 °C getemperte Membran zeigt in ihrem Fluoreszenzverhalten einen ausgeprägten hypsochromen Sprung der maximalen O-Lumineszenz um 91 nm nach 663 nm.

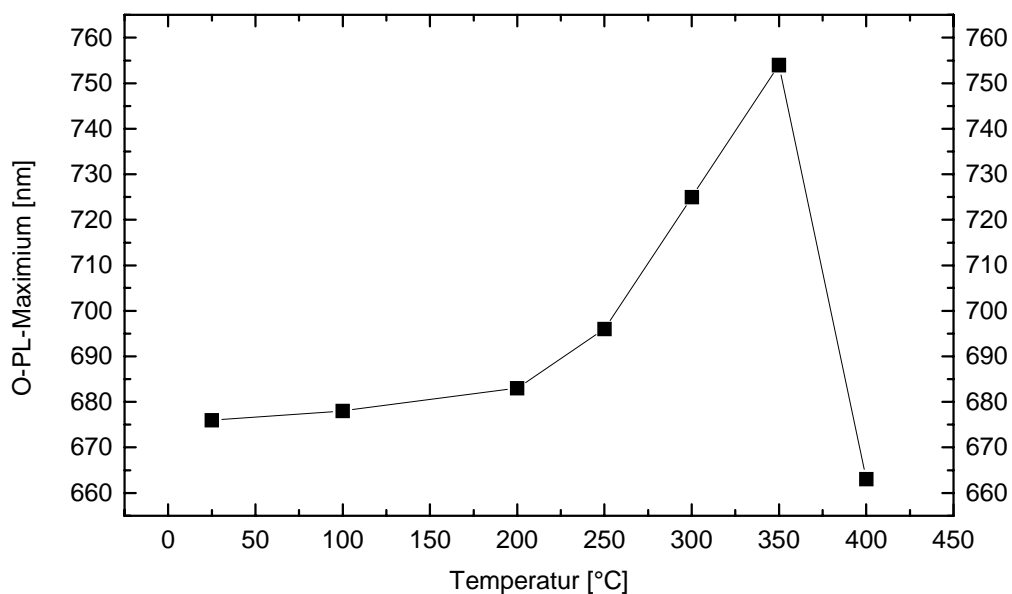


Abb. 3-39: Abhängigkeit der spektralen Lage des O-Photolumineszenzmaximums von der thermischen Behandlung ($\lambda_{ex} = 325 \text{ nm}$).

Die Ursache für die zunächst zu beobachtende bathochrome Verschiebung der Maxima kann in einer Vergrößerung der CdS-Partikel mit zunehmender Temperatur liegen, wenn sich die Energieabstände der an der strahlenden Rekombination beteiligten Energieniveaus in der resultierenden kleineren Bandlücke verringert haben. Dass diese langwellige Verschiebung nicht bei den excitonischen Fluoreszenzbanden zu beobachten ist, kann an der messgerätespezifischen intensitätsschwachen kurzwelligen Anregung der Proben sowie an den bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen liegen. Die Vergrößerung der CdS-Partikel bedingt wie bereits in Kap. 3.3.2.2 (S. 50) diskutiert die mit steigender Temperatur beobachtete Intensitätsabnahme.

Es ist von nasschemisch erzeugten kubischen CdS-Schichten literaturbekannt, dass die thermische Nachbehandlung mit zunehmender Temperatur eine kontinuierliche Verringerung der Energiezustandslücke bis zu einer Temperatur von 365 °C bewirkt^{114,115,116,117,118}. Dies steht in Einklang mit den hier vorgestellten Photolumineszenzuntersuchungen. Der Grund für die Verkleinerung der Bandlücke ist bislang ungeklärt. Als Ursache wird eine Fehlordnung im Gitter vermutet, da es mit zunehmender Temperatur zu einem Schwefelverlust im Halbleiter kommt¹¹⁸.

Die in Abb. 3-39 (S. 73) zu beobachtende sprunghafte Blauverschiebung des Photolumineszenzmaximums muss auf den literaturbekannten Übergang von der metastabilen kubischen zur stabilen hexagonalen CdS-Modifikation zurückgeführt werden¹¹⁸. Photolumineszenzuntersuchungen an CdS-Schichten zeigen, dass es nach einer langwelligen Verschiebung der Photolumineszenzmaxima zu einer mit dem Phasentransfer auftretenden hypsochromen Verschiebung der Emission kommt. Die Vergrößerung der Bandlücke tritt in Abhängigkeit von der Dauer und der Atmosphäre der thermischen Behandlung zwischen 250 °C und 500 °C auf^{114,116,117}. Ebenso wird die hier beobachtete Intensitätsabnahme der O-Lumineszenz beschrieben. Es konnte festgestellt werden, dass der Phasentransfer durch die mit der Temperatur zunehmende Zahl an Schwefeldefektstellen begünstigt wird.

Somit kann aus den photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen durch den beobachtbaren thermisch induzierten Phasenübergang auf die Modifikation der CdS-Membranfüllung geschlossen werden. Folglich muss das in den Aluminiumoxidmembranen gebildete CdS in der kubischen Zinkblende-Struktur vorliegen. Diese stellt für CdS-Nanokristalle im Gegensatz zu makrokristallinem CdS die bevorzugte Struktur dar³.

3.3.2.6 Photolumineszenzabhängigkeit vom Fremdatomeinbau

Viele Materialien erlangen ihre Lumineszenzfähigkeit erst durch den gezielten Einbau von Fremdatomen bzw. durch die Schaffung von Störstellen im Gitter⁷⁹. Durch den gezielten Einbau von Aktivatoratomen treten innerhalb der Energiezustandslücke diskrete Niveaus auf, da aufgrund der geringen Konzentration zwischen den Fremdatomen keine resonanzartige Wechselwirkung besteht, die zur Ausbildung eines Energiekontinuums führen würde. Auch Verunreinigungen können somit ebenfalls diskrete unspezifische Störniveaus innerhalb der Bandlücke hervorrufen. Die Lumineszenzeffizienz vieler Halbleiter kann durch die zusätzlich eingebrachten Aktivatorniveaus beträchtlich erhöht werden, da die Beschränkungen für optische Übergänge durch die k-Auswahlregel entfallen (vgl. Kap. 3.1.2, S. 29)⁷⁹. Zudem kann die spektrale Lage der Emissionsbanden gezielt verschoben werden^{18,119,120}.

Für die II-VI-Verbindungshalbleiter CdS und ZnS ist eine Lumineszenzaktivierung durch eine gezielte Dotierung mit Kupfer, Silber oder Mangan mit Aktivatorkonzentrationen von 10^{-5} bis zu einigen Atomprozenten möglich. Dagegen bedingen Verunreinigungen mit Eisen, Kobalt oder Nickel bereits bei einem Anteil von 10^{-6} At.-% eine Löschung der Fluoreszenz⁷⁹. Die Substitution von Cadmium(II)-Ionen im CdS-Gitter durch einwertige Aktivatorkationen (z. B. Cu^+) ist mit einer Verringerung der Ladung auf den betreffenden Gitterplätzen verbunden. Die erforderliche Ladungskompensation kann durch eine Lücke im Sulfid-Teilgitter, einen Cadmiumüberschuss im Zwischengitter oder durch eine zusätzliche Substitution von Sulfidionen durch Chloridionen erfolgen. Das Vorliegen derartiger Koaktivatoren ist bei der Cadmiumsubstitution durch zweiwertige Fremdionen (z. B. Mn^{2+}) nicht erforderlich.

Der Einbau von Zinkionen in das CdS-Gitter führt zu $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$ -Verbindungen, deren Bandlücke mit zunehmendem Zinkanteil größer wird, so dass sich die Absorptions- und Emissionssignale kurzweilig verschieben^{18,100,120,121}.

So wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die nasschemische CdS-Fällungsreaktion in Gegenwart von Mn(II)- und Zink(II)-Kationen in Aluminiumoxidmembranen durchzuführen. Die Fremdatome wurden dabei der Cadmiumchloridlösung vor der Membranfüllung zugesetzt.

Die Photolumineszenzuntersuchungen der Komposite zeigen, dass sowohl durch die Mn-Dotierung als auch durch den Zinkatomeinbau die CdS-Emissionsbanden verschoben werden können. In Abb. 3-40 (S. 76) ist das Photolumineszenzspektrum einer Mn-dotierten

dem einer undotierten CdS-gefüllten Membran gegenübergestellt. Mit einer Mn-Dotierung von 3 At.-% ist ein deutlicher Intensitätsverlust der langwelligen Lumineszenz verbunden, der bei stärkerem Fremdatomeinbau zur Fluoreszenzlöschung führt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der in die Cadmiumchloridlösung eingebrachte Fremdatomanteil nicht mit dem der CdS-Füllung übereinstimmen muss. Die breite CdS-Haftstellen-Lumineszenz wird durch eine von Mangan(II)kationen verursachte gelbe Emissionsbande überlagert, so dass das Maximum der langwelligen Fluoreszenz von 643 nm nach 584 nm verschoben ist¹³².

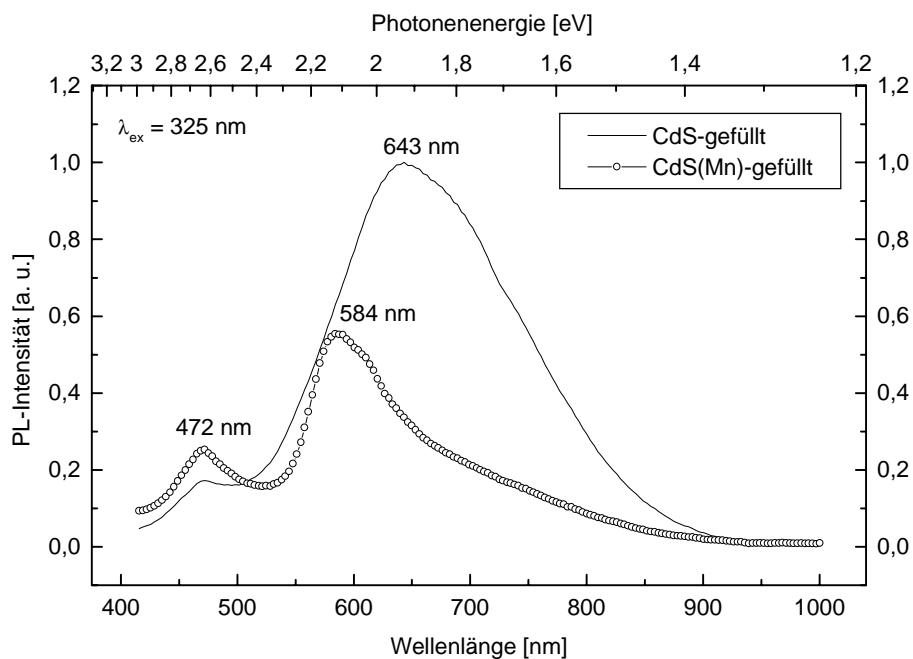


Abb. 3-40: Photolumineszenzspektrum einer Mn-dotierten und einer undotierten CdS-gefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembran (54 % CdCl_2).

Eine kurzwellige Verschiebung der O-Lumineszenz ist ebenfalls durch den Einbau von Zink(II)kationen in die CdS-Membranfüllung zu erzielen (Abb. 3-41, Abb. 3-42, S. 77). Erwartungsgemäß nimmt dabei die Blauverschiebung der Haftstellenemission mit zunehmendem Zinkanteil zu¹⁰⁰. Eine Wiederholung der Membranfüllung bedingt aufgrund der erfolgenden CdS-Partikelvergrößerung eine Verschiebung der orangen Fluoreszenzbande zu längeren Wellenlängen (Abb. 3-41). Dies ist bei Cd/Zn-Verhältnissen zwischen 10:1 und 1:5 zu beobachten. Bei einem Cd/Zn-Verhältnis von 1:10 kommt es zu einer umgekehrten Abhängigkeit der spektralen Lage der O-Fluoreszenz vom Membranfüllungsgrad. Dies wird durch das Vorliegen einer mit Cadmium dotierten ZnS-Membranfüllung verursacht, deren Zinkanteil an der Gesamtfüllung mit dem Membranfüllungsgrad zunimmt. Somit dominiert die vom ZnS verursachte Blauverschiebung über die auf den

Größenquantisierungseffekt zurückzuführende Rotverschiebung. Durch den Zinkatomeinbau in die Membranfüllung nimmt die Fluoreszenzintensität dieser Nanokomposite im Vergleich zu reinen CdS-gefüllten Membranen ab (Abb. 3-42). Diese Abnahme wird mit zunehmendem Zinkanteil verstärkt, wobei die strahlende Band-Band-Rekombination der Ladungsträger teilweise ansteigt.

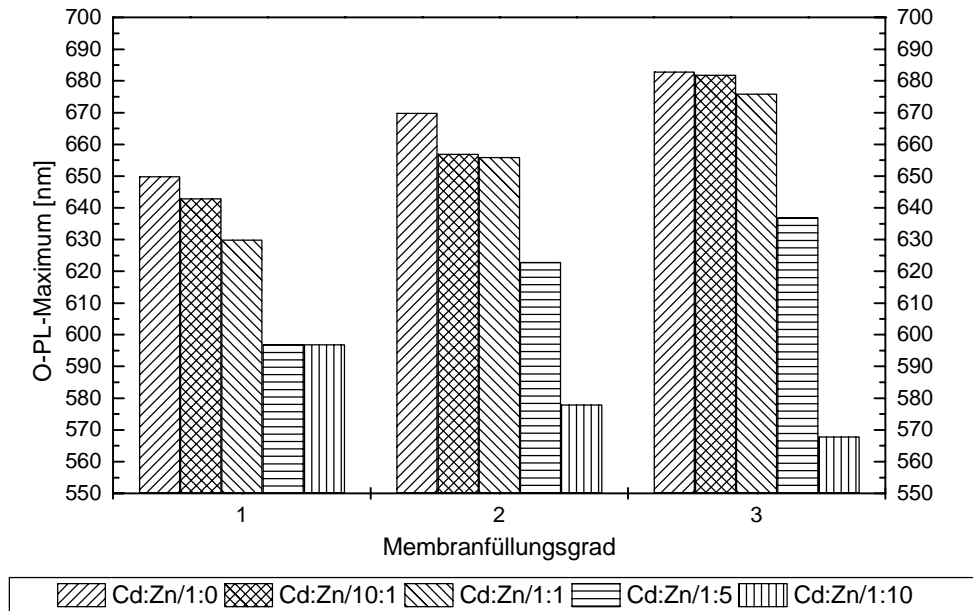


Abb. 3-41: Spektrale Lage der O-Lumineszenzmaxima von gefüllten 20 V-Membranen in Abhängigkeit vom Cd/Zn-Verhältnis und vom Membranfüllungsgrad.

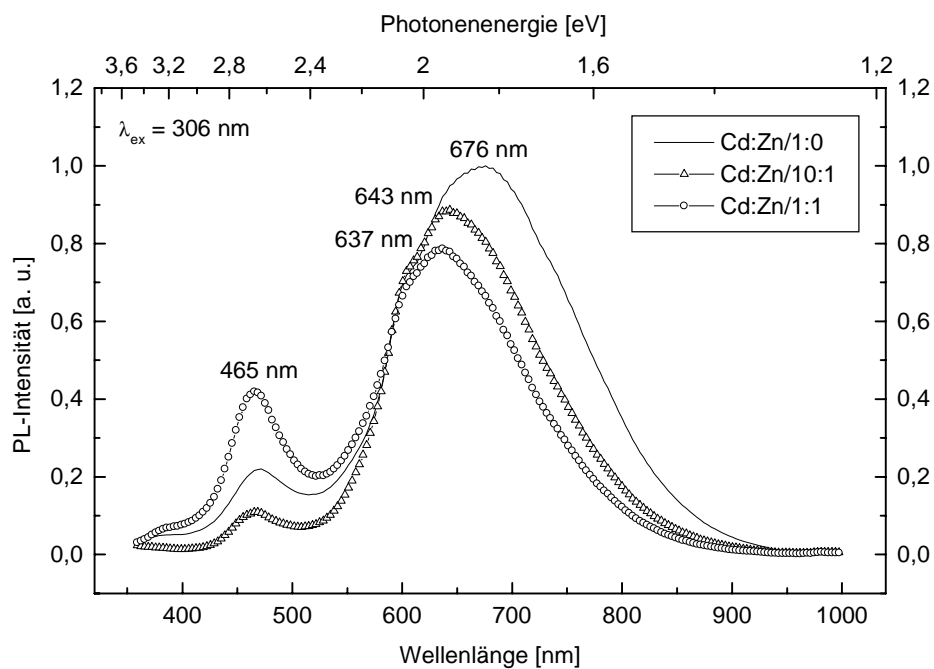


Abb. 3-42: Photolumineszenzspektren unterschiedlich mit $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$ gefüllter 60 V-Aluminiumoxidmembranen.

3.3.3 Zusammenfassung

Durch eine in porösen Aluminiumoxidmembranen erfolgende CdS-Fällungsreaktion ist es möglich, photolumineszente Halbleiter-Nanokomposite zu erzeugen, deren Emission auf die Membranfüllung und nicht auf die membranspezifische Eigenlumineszenz der Matrix zurückzuführen ist. Dabei führt die H₂S-Fällung von Cadmiumchlorid im Vergleich zu anderen Cadmiumdonatoren zu Systemen mit einer ausgeprägten Fluoreszenzfähigkeit. Diese zeigen die für CdS charakteristische orange Haftstellenlumineszenz, deren Maximum in Abhängigkeit von Matrix- und Fällungsparametern zwischen 613 und 755 nm liegt. Aufgrund der breiten Größenverteilung der in den Membranen gebildeten CdS-Partikeln und der ausschließlich bei Raumtemperatur möglichen Fluoreszenzmessungen ist die excitonische Lumineszenz im Bereich von 470 nm nur mit einer geringen Intensität zu detektieren. Während die spektrale Lage und Intensität der O-Lumineszenz deutlich mit den Kompositdarstellungsparametern korreliert, zeigen die Band-Band-Übergänge weniger ausgeprägte Abhängigkeiten.

Durch eine Wiederholung der Membranfüllung nimmt die CdS-Partikelgröße zu, so dass es infolge des Größenquantisierungseffektes mit zunehmendem Membranfüllungsgrad zu einer langwelligen Verschiebung der excitonischen und der orangen Lumineszenzmaxima sowie der Absorptionskante kommt. Die Photolumineszenzintensität erreicht bei der Verwendung von verdünnten Cadmiumchloridlösungen erst nach mehrfach wiederholter Füllung ihr Maximum, wogegen konzentrierte Lösungen nach ein- oder zweifacher Füllung zu einer maximalen Emissionsintensität führen. Über den intensitätsoptimalen Füllungsgrad hinausgehende Membranfüllungen bedingen eine kontinuierliche Abnahme der Lumineszenzintensität, da es durch die zunehmende Größe und Konzentration der Partikel aufgrund direkter Wechselwirkungen zu einer strahlungslosen Energieübertragung kommt. Im Extremfall liegt eine kompakte, bulkartige Matrixfüllung vor und nicht die bei fluoreszierenden Kompositen transmissionselektronenmikroskopisch beobachtete schichtartige Belegung der Porenwand mit an der Schichtoberfläche befindlichen CdS-Nanoteilchen. Mit steigender Konzentration der Cadmiumchloridlösungen nimmt die Emissionsintensität der Composite deutlich zu. Dabei kommt es gegenüber verdünnten Lösungen zum Einbau überschüssiger Cadmiumionen, die die Haftstellenlumineszenz verstärken.

Der Porendurchmesser der Membranen nimmt keinen nachweislichen Einfluss auf die CdS-Partikelgröße, so dass keine Korrelation zwischen der spektralen Lage der Fluores-

zenz und der Porengeometrie besteht. Die Photolumineszenzintensität ist jedoch deutlich vom Porendurchmesser abhängig. Maximale Emissionsintensitäten werden unter Verwendung konzentrierter Cadmiumsalzlösungen von 60 V- und Anotop-Kompositen nach einmaliger Membranfüllung erzielt. Diese Komposite verfügen nicht über kompakt gefüllte Poren sondern über eine dichte und zugleich dünne CdS-Belegung der Porenwand. Eine bulkartige und die Porenöffnung verschließende CdS-Füllung bedingt neben der daraus resultierenden partiellen Porenwandbelegung im inneren Membranbereich die geringe Fluoreszenzintensität kleiner 15-40 V-Komposite.

Weiterhin ist die Lumineszenzintensität der Nanokomposite von der Membranfüllungsdauer und der H₂S-Fällungszeit abhängig. Maximal emittierende Systeme werden nach einer zweiminütigen Membranfüllung und einer 20 Sekunden andauernden H₂S-Fällungsreaktion erhalten. Längere H₂S-Kontaktzeiten verursachen eine drastische Intensitätsabnahme, die auf eine wachsende CdS-Oberflächenbelegung mit HS- und S-Gruppen sowie auf den Abbau des Cadmiumüberschusses und der Schwefelfehlstellen zurückzuführen ist.

Die thermische Behandlung der CdS-gefüllten Membranen bedingt mit zunehmender Temperatur eine kontinuierliche Abnahme der O-Photolumineszenz. Diese weist nach einer Komposittemperung bei 400 °C nur noch 10 % ihrer ursprünglichen Intensität auf. Eine sprunghaft zwischen 350 und 400 °C erfolgende hypsochrome Verschiebung der O-Lumineszenzmaxima wird durch einen Übergang von der kubischen zur hexagonalen CdS-Modifikation hervorgerufen und zeigt, dass das in den Aluminiumoxidmembranen gebildete CdS in der kubischen Zinkblende-Struktur vorliegt.

Sowohl durch eine Mn-Dotierung als auch durch einen gezielten Zinkatomeinbau in die nasschemisch erzeugten CdS-Al₂O₃-Komposite kommt es zu einer kurzwelligen Verschiebung der CdS-Haftstellenemission. Mit dem Fremdatomeinbau ist jedoch ein Intensitätsverlust und keine zusätzliche Aktivierung der Fluoreszenz verbunden.

3.4 CdS-Al₂O₃-Komposite durch Zersetzung von Single-Source-Precursoren in Aluminiumoxidmembranen

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die Zersetzung von CdS-Precursoren in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen zu photolumineszenten CdS-Al₂O₃-Kompositen führt und somit eine alternative Darstellungsmöglichkeit zum nasschemischen Fällungsverfahren besteht. Precursoren sind chemische Verbindungen, die normalerweise zur Substratbeschichtung im dünnschichttechnologischen CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) eingesetzt werden¹²². Dabei werden die das Beschichtungsmaterial enthaltenden Precursoren auf einer Substratoberfläche unter Abscheidung der schichtbildenden Komponente zersetzt, während die übrigen Zersetzungsprodukte im Vakuum aus der Reaktionskammer abgezogen werden.

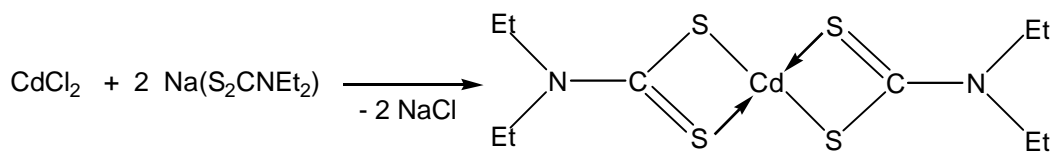
Cadmiumsulfid kann sowohl durch die Zersetzung von Multiple-Source- als auch durch Single-Source-Precursoren gebildet werden^{123,124}. In Multiple-Source-Precursoren liegen Schwefel und Cadmium in unterschiedlichen Verbindungen vor, die zum Zwecke der Zersetzung unter CdS-Bildung zusammengebracht werden^{125,126}. Dagegen beinhalten Single-Source-Precursoren alle für die CdS-Bildung erforderlichen Komponenten in einem Molekül und verfügen über eine direkte Cd-S-Bindung. Eine hinsichtlich der Stöchiometrie kontrollierte CdS-Bildung ist bei der gleichzeitigen Zersetzung einer schwefel- und cadmiumhaltigen Verbindung schwerer zu realisieren als bei einer monomolekularen Single-Source-Precursor-Zersetzung. Durch die thermische Zersetzung von Single-Source-Precursoren ist es möglich, monodisperse, photolumineszierende CdS-Nanopartikel zu erzeugen²⁵.

Zur Darstellung von Cadmiumsulfid in porösen Aluminiumoxidmembranen wurden folgende Single-Source-Precursoren eingesetzt:

- Bis(diethyldithiocarbamato)cadmium(II), Cd(DTC)₂, (1)
- Bis(2-mercaptopyridinato)cadmium(II), Cd(pyS)₂, (2)
- Bis(2-mercaptobenzothiazolato)cadmium(II), Cd(MBZ)₂, (3)
- Dithioacetato(N,N,N,N-tetramethylethylendiamino)cadmium(II), Cd(SOCCH₃)₂TMEDA, (4)

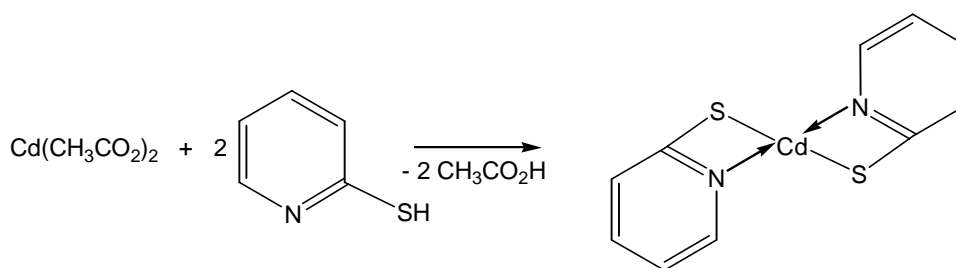
3.4.1 Synthese von CdS-Single-Source-Precursoren

Die Darstellung der verwendeten CdS-Single-Source-Precursoren (1-4) erfolgte entsprechend den Literaturvorschriften durch folgende Umsetzungen^{123,127}:



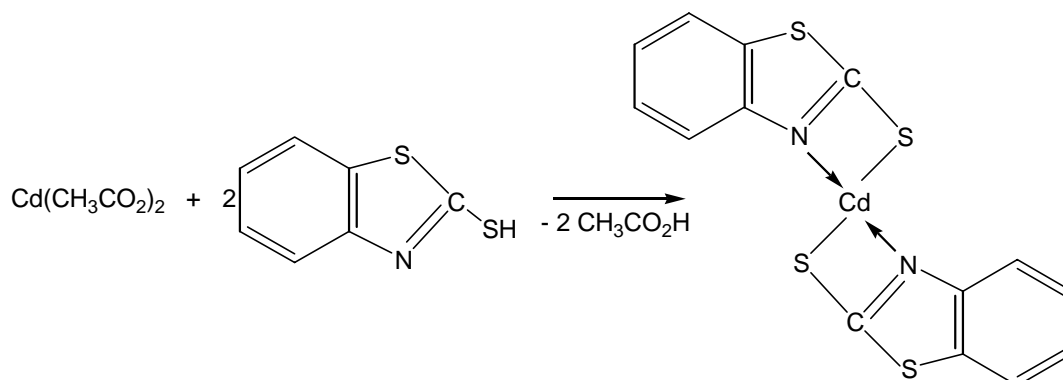
Cd(DTC)₂

Gl. 3-4



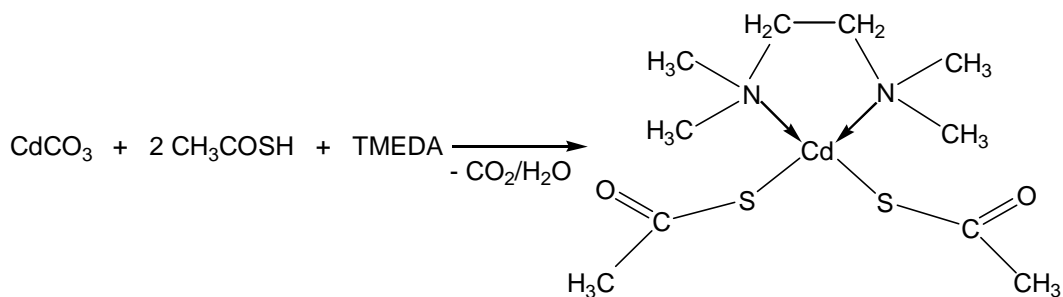
Cd(pyS)₂

Gl. 3-5



Cd(MBZ)₂

Gl. 3-6



Cd(SOCCH₃)₂TMEDA

Gl. 3-7

Dabei gelang es, die Synthese von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ zu optimieren und die Ausbeute zu steigern. Die erhaltenen Zielverbindungen lagen alle als kristalline Feststoffe vor und zeigten folgende für die $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Komposit-Darstellung relevanten Zersetzungspunkte:

| | |
|---|--------|
| - $\text{Cd}(\text{DTC})_2$: | 252 °C |
| - $\text{Cd}(\text{pyS})_2$: | 312 °C |
| - $\text{Cd}(\text{MBZ})_2$: | 292 °C |
| - $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$: | 151 °C |

3.4.2 Darstellung von $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen unter Verwendung von Single-Source-Precursoren

Zur Darstellung von $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen wurden beidseitig offenporige Aluminium-oxidmembranen durch Vakuuminduktion mit konzentrierten Lösungen der Single-Source-Precursoren (2-4) gefüllt. Die Matrixfüllung mit der Verbindung $\text{Cd}(\text{DTC})_2$ erfolgte unter Rückfluss der Precursorlösung. Die Zersetzung der Precursoren unter CdS -Bildung wurde sowohl thermisch als auch durch eine Reaktion mit Schwefelwasserstoff induziert. Die nicht CdS -bildenden Zersetzungsprodukte wurden dabei im Vakuum aus dem Komposit entfernt. Bei Verwendung des Precursors $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ ist neben der literaturbekannten Pyrolyse unter Bildung von Thioessigsäureanhydrid nach Gl. 3-8 eine Zersetzung durch eine Schwefelwasserstoffreaktion nach Gl. 3-9 denkbar¹²³.



Die mit Precursor gefüllten Membranen wurden zunächst unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt, um den hinsichtlich der Fluoreszenzfähigkeit optimalen Zersetzungspunkt der Precursoren in der Matrix zu ermitteln.

3.4.3 Charakterisierung der durch Precursorzersetzung dargestellten CdS-Al₂O₃-Komposite

3.4.3.1 CdS-Al₂O₃-Komposite durch Cd(DTC)₂-, Cd(pyS)₂-, Cd(MBZ)₂-Zersetzung

Die mit einer Lösung von Cd(DTC)₂, Cd(pyS)₂ oder Cd(MBZ)₂ gefüllten Aluminiumoxidmembranen zeigen nach der thermischen Zersetzung des Precursors keine vom gebildeten Cadmiumsulfid ausgehende Fluoreszenz, obwohl die zwischen 100 und 500 °C thermisch behandelten Membranen ab 300 °C durch die CdS-Füllung deutlich gelb gefärbt sind. Es ist lediglich eine verringerte Eigenlumineszenz des Matrixmaterials zu detektieren. Auch durch Mehrfachfüllungen erlangen die Komposite nicht die gewünschte Fluoreszenzfähigkeit. Mit zunehmender Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung wird durch die zunehmende Precursorzersetzung die Intensität der Matrixlumineszenz verringert.

Die Zersetzung des Precursors in einer Schwefelwasserstoffgasatmosphäre führt ebenfalls zu gelb gefärbten CdS-Al₂O₃-Kompositen, die jedoch ebenfalls keine von der Füllung verursachte Emission aufweisen.

Die Ursache für die Bildung von nicht fluoreszenzaktivem Cadmiumsulfid durch Zersetzung der Precursoren Cd(DTC)₂, Cd(pyS)₂ oder Cd(MBZ)₂ kann in der Kontamination der CdS-Membranfüllung durch nicht entfernbare Zersetzungsprodukte liegen. Zudem sind Zersetzungstemperaturen von 300 °C erforderlich, bei denen bereits die Photolumineszenzintensität thermisch nachbehandelter, nasschemisch erzeugter CdS-Al₂O₃-Komposite deutlich abgenommen hat (Kap. 3.3.2.5, S. 71).

Elementaranalytische Untersuchungen lassen lediglich eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbestimmung für die mit unzersetztem Precursor gefüllten Membranen zu. Nach der Precursorzersetzung liegt der Gehalt dieser Elemente unterhalb der methodenspezifischen Nachweisgrenze.

3.4.3.2 CdS-Al₂O₃-Komposite durch Cd(SOCCH₃)₂TMEDA-Zersetzung

Die mit Cd(SOCCH₃)₂TMEDA gefüllten Aluminiumoxidmembranen sind sowohl nach einer thermischen Zersetzung als auch nach einer H₂S-Reaktion des Precursors nach Gl. 3-8, -9 (S. 82) zur Fluoreszenz anregbar. Dabei ist das photolumineszente Verhalten der Komposite von der Art der Precursorzeretzung abhängig, deren Auswirkung auf die CdS-Membranfüllung untersucht wurde.

3.4.3.2.1 Elementar-, EDX-analytische sowie transmissionselektronen-mikroskopische Untersuchungen

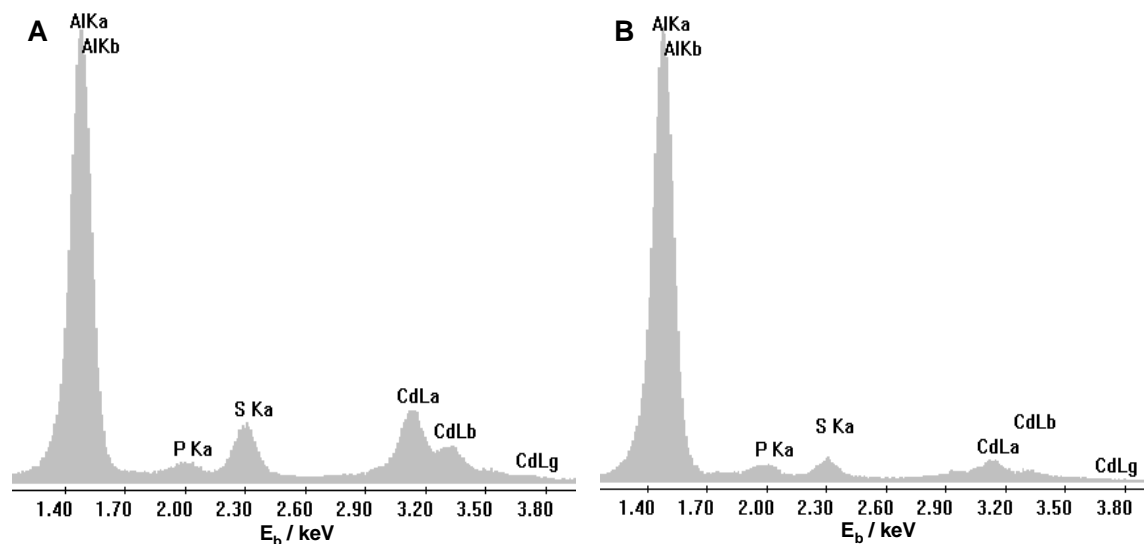


Abb. 3-43: EDX-Spektren 4-fach CdS-gefüllter Anotop-Membranen; CdS-Bildung durch thermische Zersetzung (A) bzw. durch H₂S-Reaktion (B) von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA.

Mit Hilfe der EDX-Analyse wird die CdS-Bildung für beide Zersetzungsmöglichkeiten von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA bestätigt. In Abb. 3-43 sind die EDX-Spektren von CdS-gefüllten Anotop-Membranen dargestellt, die vor der Analyse beidseitig mittels eines Ar-Ionenstrahls geätzt wurden. Durch den von der Ober- und Unterseite erfolgenden Schichtabbau der Komposite wird die CdS-Bildung im Inneren der Membranporen nachgewiesen. Dabei zeigen die auf pyrolytischem Wege mit CdS gefüllten Membranen intensivere EDX-Signale als die durch eine H₂S-Reaktion gebildeten Komposite. Somit ist von einer stärkeren CdS-Porenwandbelegung bei der thermisch induzierten Zersetzung auszugehen.

Die Abhängigkeit der Porenwandbelegung von der Art der Precursorzersetzung wird durch die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt.

Die TEM-Aufsichtsaufnahme einer vierfach CdS-gefüllten Anotop-Membran in Abb. 3-44, deren CdS-Bildung durch eine H_2S -Reaktion erfolgte, zeigt eine partielle Belegung der Porenwände mit CdS. Analog zu nasschemisch gefüllten Anotop-Membranen liegen auch bei den durch Precursorzersetzung gebildeten CdS-Anotop-Kompositen keine vollständig gefüllten Poren vor.

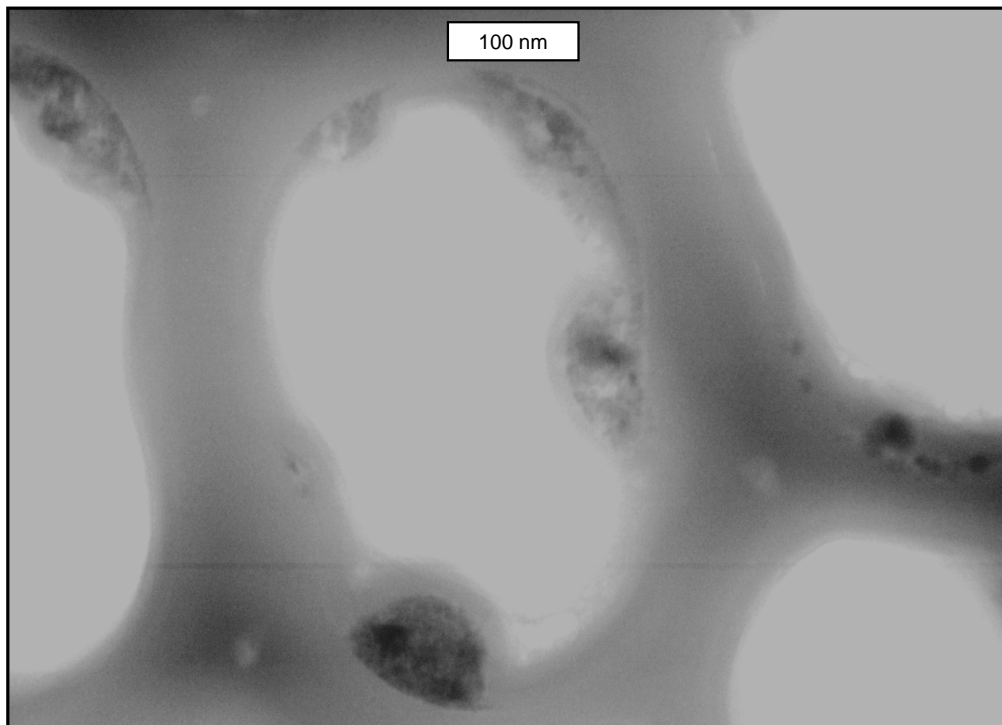


Abb. 3-44: TEM-Aufsichtsaufnahme einer ionenstrahlgeätzten, 4-fach CdS-gefüllten Anotop-Membran (CdS-Bildung durch H_2S -Reaktion von $Cd(SO_3CH_3)_2TMEDA$).

Die partikelartige Belegung der Porenwände weist inhomogen angeordnete Strukturen zwischen 12 und 100 nm auf. Diese verfügen bei geringeren Füllungsgraden über deutlich kleinere Abmessungen, da bei der Wiederholung der Membranfüllung sich neu gebildetes CdS hauptsächlich auf den bei der ersten Füllung gebildeten kleineren Teilchen abscheidet. Somit nimmt die Teilchengröße mit der Zahl der Füllungen zu, was durch fluoreszenz- und absorptionsspektroskopische Untersuchungen bestätigt wird. Diese kleineren CdS-Partikel können jedoch mit dem zur Verfügung stehenden Transmissionselektronenmikroskop infolge des geringen Kontrastes der CdS-Halbleiter-Füllung im Matrixmaterial nur schwer abgebildet werden.

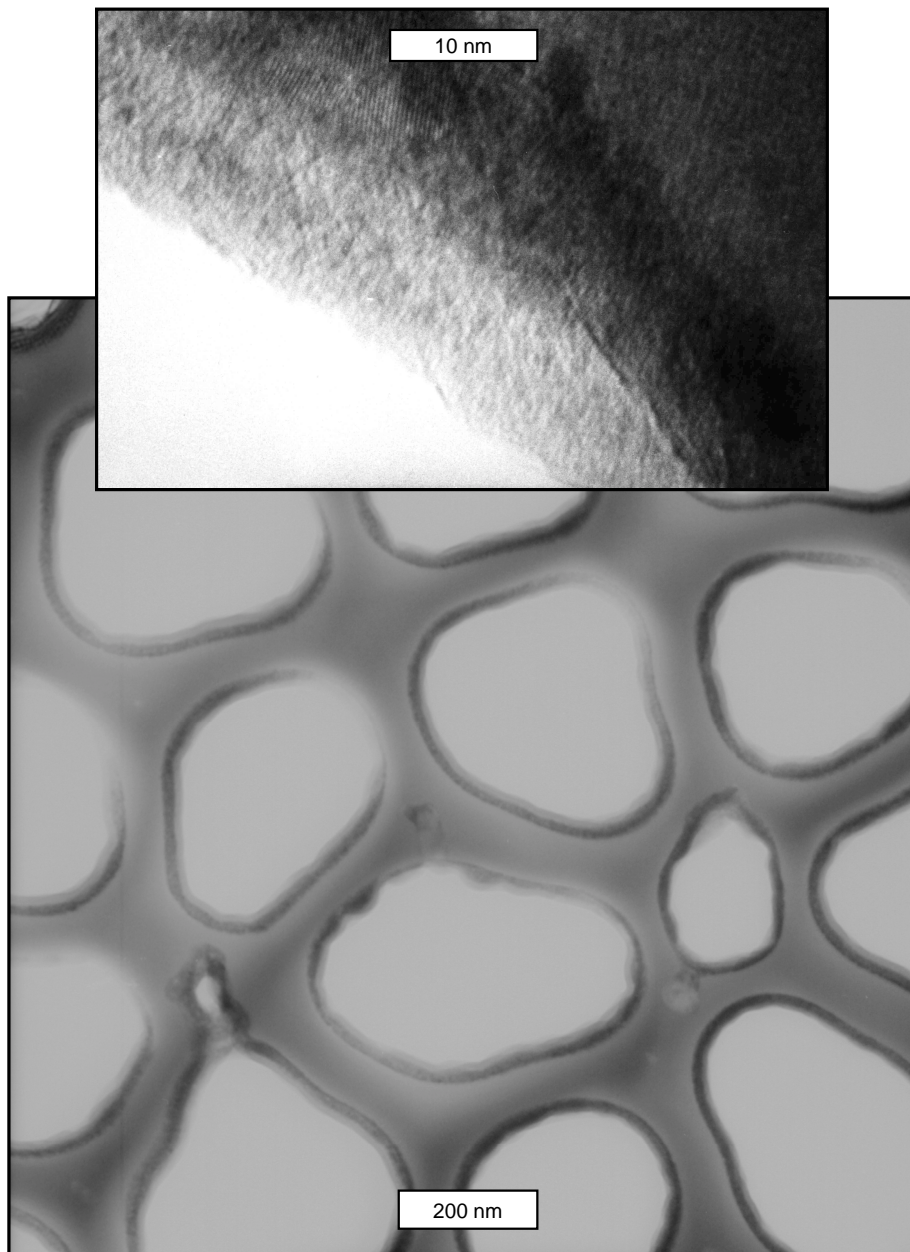


Abb. 3-45: TEM-Aufsichtsaufnahmen einer ionenstrahlgeätzten, 4-fach CdS-gefüllten Anotop-Membran (CdS-Bildung durch thermische Precursorzersetzung).

In Abb. 3-45 ist die Füllung einer vierfach CdS-gefüllten Matrix nach thermischer Zersetzung des Precursors in einer TEM-Aufsichtsaufnahme zu sehen. Wie es für mehrfach gefüllte Anotop-Membranen charakteristisch ist, sind auch im vorliegenden Fall keine kompakt gefüllten Poren zu beobachten. Die Porenwände sind jedoch homogen mit einer kompakten CdS-Schicht belegt. Der Porenrandausschnitt in Abb. 3-45 zeigt die geringe Rauigkeit der CdS-Schicht und das Fehlen von partikelartigen Strukturen. Dieses schließt jedoch nicht das mögliche Vorliegen einer Belegung der Porenwand mit Partikeln nach

einem einmaligen Füllungsprozess aus. Im Schichtausschnitt in Abb. 3-46 sind die Netzebenen der kristallinen CdS-Schicht zu erkennen. Der aus dem FT-Beugungsbild ermittelte Netzebenenabstand von 0,34 nm zeigt die Bildung von hexagonalem CdS^{128,129,130}. Auch die durch die literaturbekannte Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ im AACVD-Verfahren (aerosol-assisted chemical vapour deposition) erzeugten CdS-Schichten weisen die hexagonale Wurzit-Struktur auf¹²³.

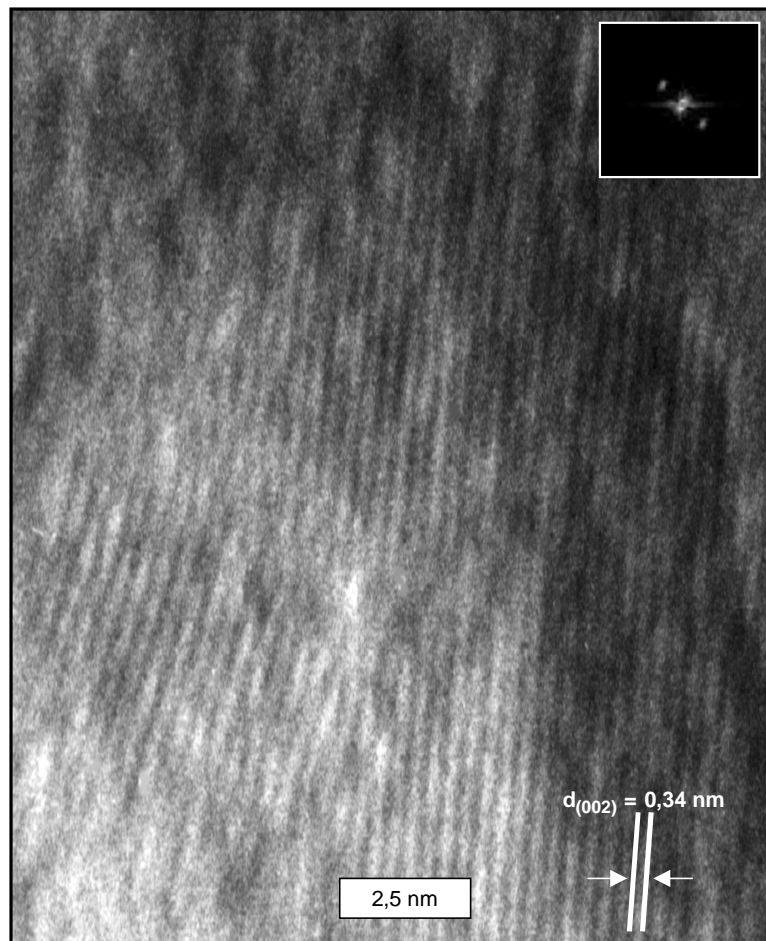


Abb. 3-46: TEM-Aufsichtsaufnahme der kristallinen CdS-Porenbeschichtung einer ionenstrahlgeätzten, 4-fach gefüllten Anotop-Membran (CdS-Bildung durch thermische Precursorzersetzung).

Während bei den durch eine nasschemische Fällungsreaktion erzeugten CdS- Al_2O_3 -Kompositen eine elementaranalytische Schwefel-Bestimmung nicht möglich ist, lässt sich bei der CdS-Bildung durch Precursorzersetzung neben dem Schwefelgehalt auch die Inkorporation von Fremdatomen ermitteln.

In Tab. 3-5 sind die elementaranalytischen Daten ungefüllter, mit unzersetztem $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ gefüllter sowie verschieden mehrfach CdS-gefüllter Anotop-Membranen zusammengefasst.

Tab. 3-5: Elementaranalytische Daten ungefüllter und gefüllter Anotop-Membranen.

| Aluminiumoxidmembran | thermische Zersetzung | | | | H ₂ S-Reaktion | | | |
|---|--|----------|----------|----------|---------------------------|----------|----------|----------|
| | von Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA | | | | | | | |
| | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] | C [%] | H [%] | N [%] | S [%] |
| ungefüllt | < 0,3 | | | | < 0,3 | | | |
| 1-fach Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA gefüllt | 6,53 | 1,06 | 1,54 | 2,93 | 6,53 | 1,06 | 1,54 | 2,93 |
| 1-fach CdS-gefüllt | 1,18 | 0,23 | 0,00 | 0,93 | 0,44 | 0,13 | 0,00 | 0,76 |
| 2-fach CdS-gefüllt | 1,63 | 0,30 | 0,00 | 4,59 | 0,82 | 0,19 | 0,20 | 2,78 |
| 3-fach CdS-gefüllt | 1,90 | 0,36 | 0,00 | 4,81 | 1,03 | 0,23 | 0,25 | 3,30 |
| 4-fach CdS-gefüllt | 1,95 | 0,27 | 0,00 | 5,53 | 1,34 | 0,25 | 0,32 | 4,29 |

Ein Vergleich des C-, H-, N-, S-Gehaltes vor und nach der Precursorzersetzung zeigt die Entfernung eines Großteils der Zersetzungsprodukte aus der Membran im Vakuum. Unabhängig von der Zersetzungsart nimmt der Schwefelgehalt der Komposite infolge zunehmender CdS-Bildung mit dem Membranfüllungsgrad deutlich zu (Abb. 3-47, S. 89). Gleichzeitig steigt auch der Fremdatomeinbau in der CdS-Füllung an. Die bereits EDX-analytisch nachgewiesene und transmissionselektronenmikroskopisch beobachtete verstärkte Porenwandbelegung bei der thermisch induzierten CdS-Bildung wird durch den elementaranalytisch bestimmten Schwefelgehalt bestätigt.

Da nach der thermischen Precursorzersetzung unabhängig vom Füllungsgrad kein Stickstoff nachgewiesen werden kann, ist von einer nahezu vollständigen Entfernung des Chelatliganden TMEDA (Sdp.: 120-122 °C)¹³¹ aus der Matrix auszugehen. Bei der durch eine H₂S-Reaktion induzierten CdS-Bildung ist eine geringe Kontamination der Füllung mit TMEDA erst nach einer Wiederholung der Membranfüllung zu beobachten. Für diesen Zersetzungsfall wird ein im Vergleich zur Pyrolyse deutlich geringerer Kohlenstoffeinbau beobachtet, da die abgespaltene Thioessigsäure (Sdp.: 87-90 °C)¹³¹ in einer der H₂S-Reaktion folgenden Vakuumbehandlung zum Großteil entfernt wird. Das sich bei der thermi-

schen Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ bildende Anhydrid der Thioessigsäure bedingt die verstärkte Kohlenstoff-Inkorporation in den pyrolytisch erzeugten Kompositen.

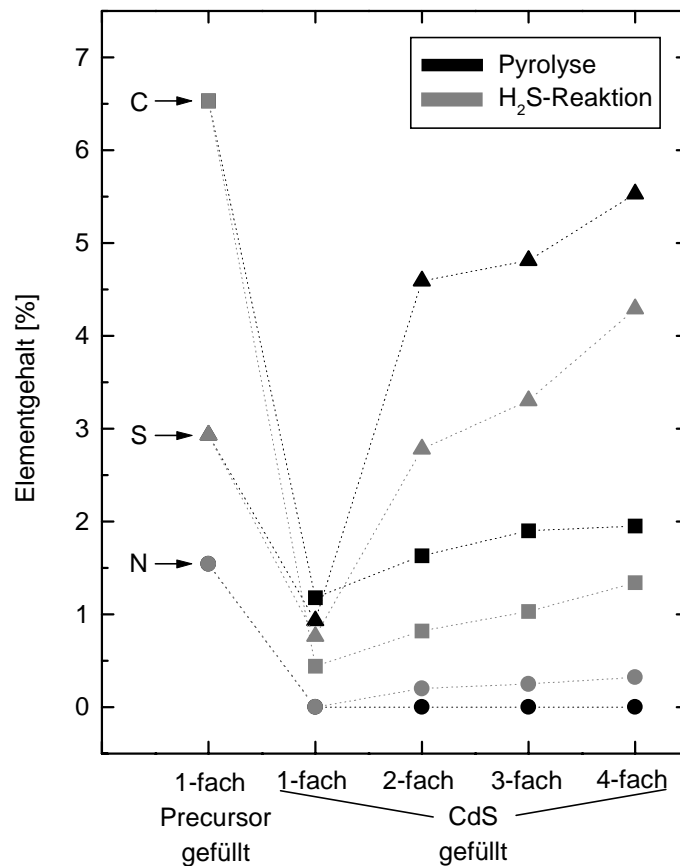


Abb. 3-47: Elementgehalt von mit unzersetztem Precursor und CdS gefüllten Anotop-Membranen in Abhängigkeit von der Zersetzungsart sowie der Membranfüllung.

Die CdS-Membranfüllung ist somit hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Reinheit von der Art der Precursorzersetzung abhängig, die dadurch Einfluss auf das photolumineszente Verhalten der Komposite nimmt.

3.4.3.2 Photolumineszenzuntersuchungen

Die durch Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ dargestellten $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Komposite zeigen in Abhängigkeit von den Darstellungsparametern neben der excitonischen Fluoreszenz zwischen 465 und 495 nm eine breite orange Photolumineszenz zwischen 550 und 643 nm.

Mittels der Anregungsspektroskopie konnte für die auf pyrolytischem Wege hergestellten Komposite maximale Emissionen bei einer Anregung von 325 nm beobachtet werden. Die durch eine H_2S -Reaktion gebildeten Komposite zeigen hingegen bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm und 415 nm ihre intensivsten Emissionen. In Abb. 3-48 sind die Photolumineszenzspektren von unterschiedlich CdS -gefüllten 20 V-Membranen bei einer Anregung von 325 nm gegenübergestellt. Während sich das pyrolytisch erzeugte Komposit neben einer intensitätsarmen excitonischen Emission bei 469 nm durch eine langwellige breite Fluoreszenz um 580 nm auszeichnet, resultiert aus der H_2S -Reaktion eine CdS -gefüllte Membran, die ausschließlich bei 472 nm ein excitonisches Emissionssignal zeigt. Da 20 V-Aluminiumoxidmembranen keine Eigenlumineszenz aufweisen (Kap. 3.3.1, S. 37), sind die Emissionssignale ausschließlich auf die CdS -Membranfüllung zurückzuführen.

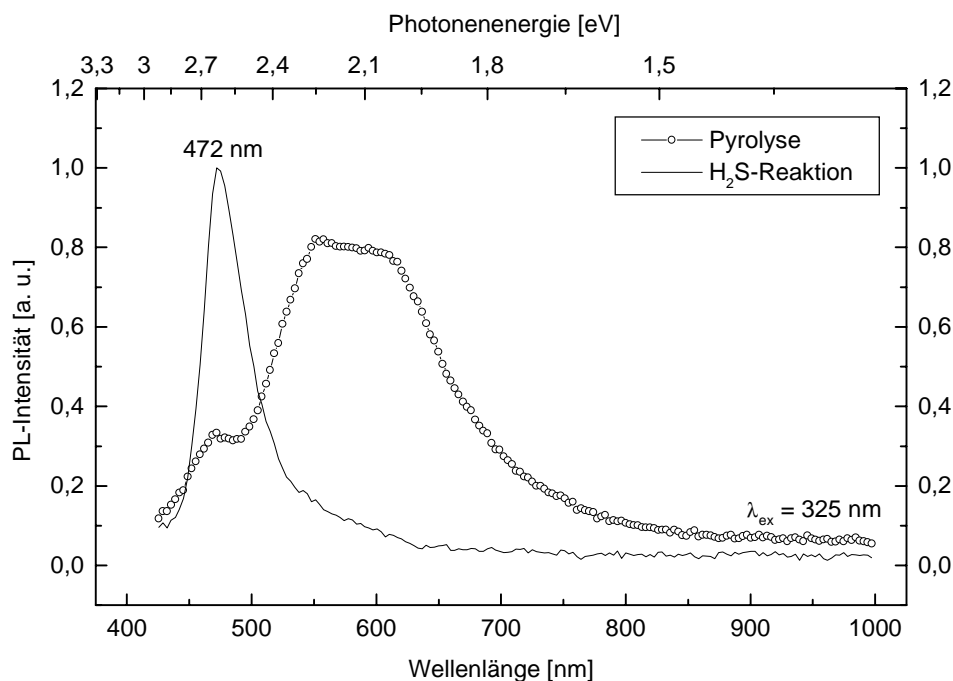


Abb. 3-48: Photolumineszenzspektren von unterschiedlich dargestellten CdS -gefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembranen (CdS -Bildung durch H_2S -Reaktion bzw. durch thermische Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$).

Die Photolumineszenzintensität ist analog zum nasschemischen Fällungsverfahren vom Porendurchmesser abhängig. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es unabhängig vom Zersetzungsprozess des Precursors zu einer Intensitätszunahme der Photolumineszenz mit zunehmendem Porendurchmesser kommt. In Abb. 3-49 sind die Photolumineszenzspektren von CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen mit unterschiedlichen Porendurchmessern dargestellt. Hierbei ist die excitonische Fluoreszenz von in einer H_2S -Reaktion gebildetem CdS in einer Anotop-Membran am intensivsten.

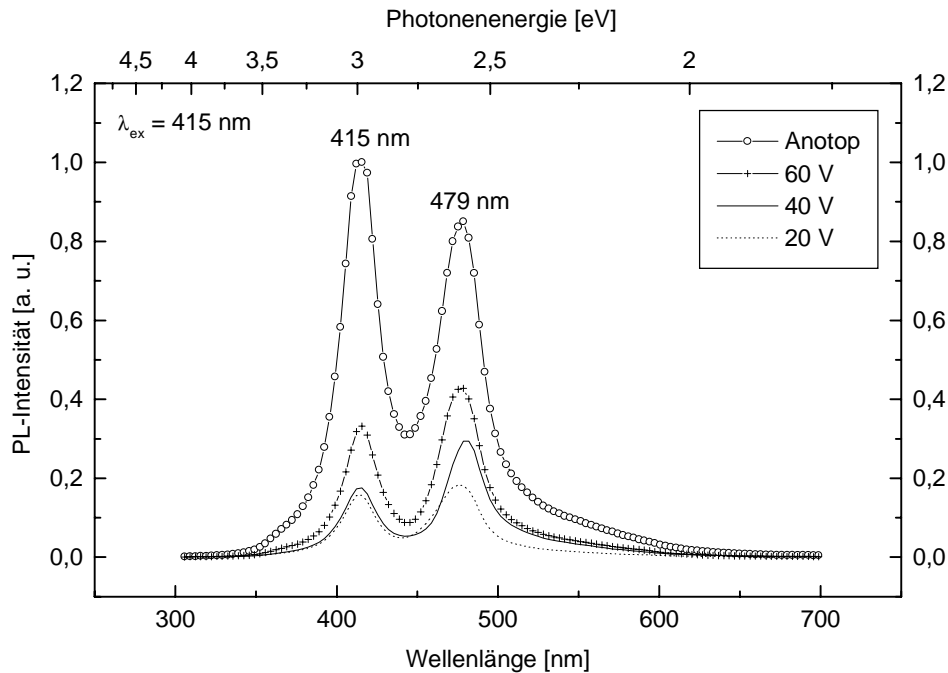


Abb. 3-49: Photolumineszenzspektren von einfach CdS-gefüllten 20 V-, 40 V-, 60 V- und Anotop-Membranen (CdS-Bildung durch H_2S -Reaktion von $Cd(SOCH_3)_2TMEDA$).

Die mit dem nasschemischen Fällungsverfahren tendenziell übereinstimmende Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Porendurchmesser ist im vorliegenden Fall auch eindeutig für die kurzwelligen Emissionen infolge von Band-Band-Rekombinationen aufzustellen, da die Eigenlumineszenz des Matrixmaterials nicht bei einer Wellenlänge von 415 nm angeregt wird. Somit ist eine Überlagerung der Eigenlumineszenz mit der excitonischen CdS-Emission nicht möglich. Die mit zunehmendem Porendurchmesser und somit trotz abnehmender inneren Matrixoberfläche zu beobachtende Intensitätszunahme ist wie im nasschemischen Verfahren in der inhomogenen und bulkartigen Füllung von Membranen mit kleinen Porenöffnungen begründet (Kap. 3.3.2.3, S. 61).

Auch für die durch thermische Zersetzung des Precursors dargestellten CdS- Al_2O_3 -Komposite besteht dieser Zusammenhang. So sind in Abb. 3-50 (S. 92) die Emissionssignale

einer CdS-gefüllten 20 V-Membran im direkten Vergleich mit dem Photolumineszenzspektrum einer analog gefüllten Anotop-Membran kaum zu identifizieren.

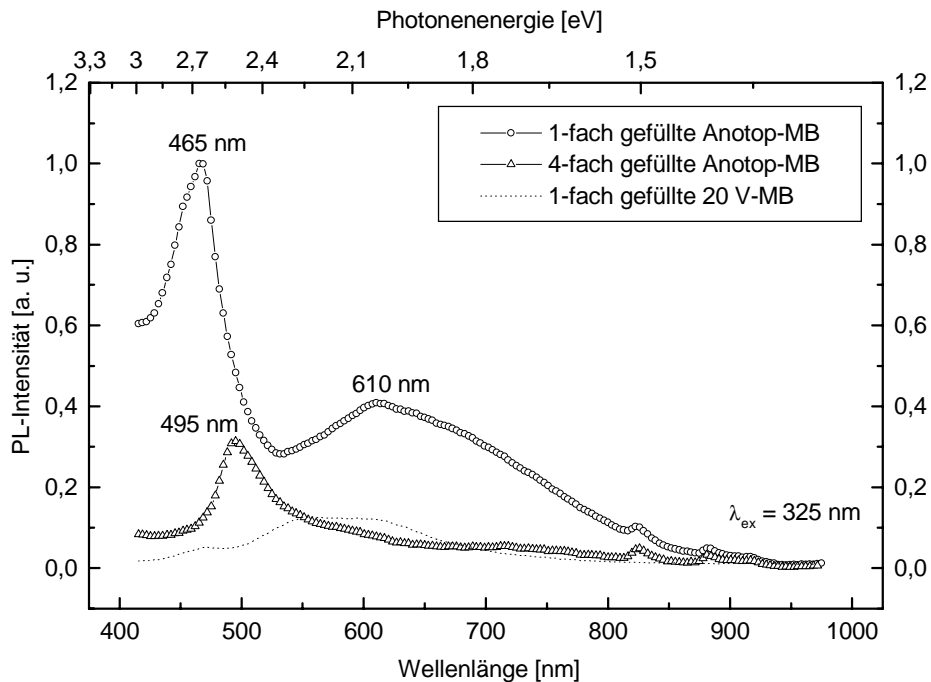


Abb. 3-50: Photolumineszenzspektren von unterschiedlichen CdS-Al₂O₃-Kompositen (CdS-Bildung durch thermische Zersetzung von Cd(SOCH₃)₂TMEDA).

Die in Abb. 3-50 dargestellten Spektren gefüllter Anotop-Membranen zeigen exemplarisch die Veränderung des photolumineszenten Verhaltens der Komposite mit zunehmender Wiederholungszahl der CdS-Füllung. Die Intensität der excitonischen Fluoreszenz nimmt mit zunehmendem Membranfüllungsgrad ab und verschiebt sich dabei gleichzeitig zu längeren Wellenlängen. Da sich bei der Wiederholung der Membranfüllung neu gebildetes CdS auf Partikeln der Erstfüllung bevorzugt abscheidet, geht die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums einher mit einer Veränderung der Belegungsstruktur. So kommt es von einer partikelartigen Erstbelegung nach Mehrfachfüllungen zu einer überwiegend schichtartigen Porenwandbelegung, wie sie in der TEM-Aufsichtsaufnahme in Abb. 3-45 (S. 86) gezeigt wird. Die O-Photolumineszenz ist im Gegensatz zu nass-chemisch CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen ausschließlich nach einer einmaligen Füllung zu detektieren.

Auch die durch eine H₂S-Reaktion gefüllten Membranen besitzen eine zur Kompositbildung unter pyrolytischer Precursorzersetzung entsprechende Lumineszenzabhängigkeit

vom Membranfüllungsgrad. Aus Abb. 3-51 geht die langwellige Verschiebung der excitonischen Emissionssignale unter gleichzeitigem Intensitätsverlust hervor.

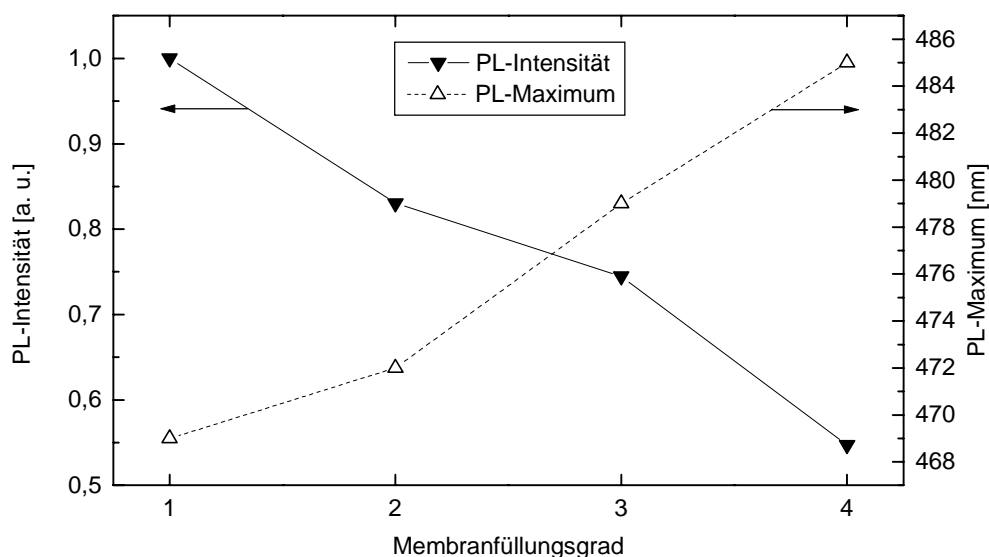


Abb. 3-51: Abhängigkeit der excitonischen Fluoreszenz CdS-gefüllter Anotop-Membranen vom Füllungsgrad (CdS-Bildung durch H_2S -Reaktion von $Cd(SOCH_3)_2TMEDA$).

Die Änderung der spektralen Lage der Emission ist eine Folge des Größenquantisierungseffektes der durch eine H_2S -Reaktion des Precursors gebildeten Matrixfüllung, die auch nach Mehrfachfüllung eine partikelartige Porenwandbelegung aufweist (vgl. Abb. 3-44, S. 85). Wie bereits in Kap. 3.4.3.2.1 (S. 84) dargelegt, nimmt der Fremdatomeinbau in die CdS-Füllung mit zunehmendem Membranfüllungsgrad stetig zu und kann somit neben strukturellen Veränderungen der Membranfüllung für die Fluoreszenzlöschung verantwortlich sein.

Während die pyrolytisch erzeugten Komposite unmittelbar nach der Precursorzersetzung eine orange Lumineszenz aufweisen, ist diese bei gefüllten Membranen mit einer durch eine H_2S -Reaktion induzierten CdS-Bildung erst nach einigen Tagen zu beobachten. In Abb. 3-52 (S. 94) ist zu sehen, wie die O-Photolumineszenz sich erst verzögert ausbildet und nach 19 Tagen ihre maximale Intensität erzielt. Die H_2S -Reaktion muss somit die Bildung von CdS in einer Form bedingen, in der in einer Nachreaktion noch strukturelle Veränderungen der CdS-Füllung möglich sind. Die auf der Rekombination eingefangener Ladungsträger beruhende O-Lumineszenz ist von der Haftstellensituation und somit von der Oberfläche der Füllung abhängig, die aufgrund der gemachten Beobachtungen einem Alterungsprozess unterliegen muss. Es ist bekannt, dass eine Alterung infolge von

Oberflächenpassivierungs- und Migrationsprozessen zu einer Lumineszenzsteigerung führen kann¹³². Eine nachträgliche Zersetzung von nicht umgesetztem Precursor ist infolge der massiven Änderung im photolumineszenten Verhalten unwahrscheinlich, zumal sich die Intensität und spektrale Lage der excitonischen Fluoreszenz nicht ändert. Auch die Zersetzung von CdS als Folge einer Photokorrosion ist aus diesem Grunde als Ursache für das zeitlich zur CdS-Bildung verzögerte Auftreten der O-Lumineszenz nicht wahrscheinlich (Kap. 3.1.3, S. 32).

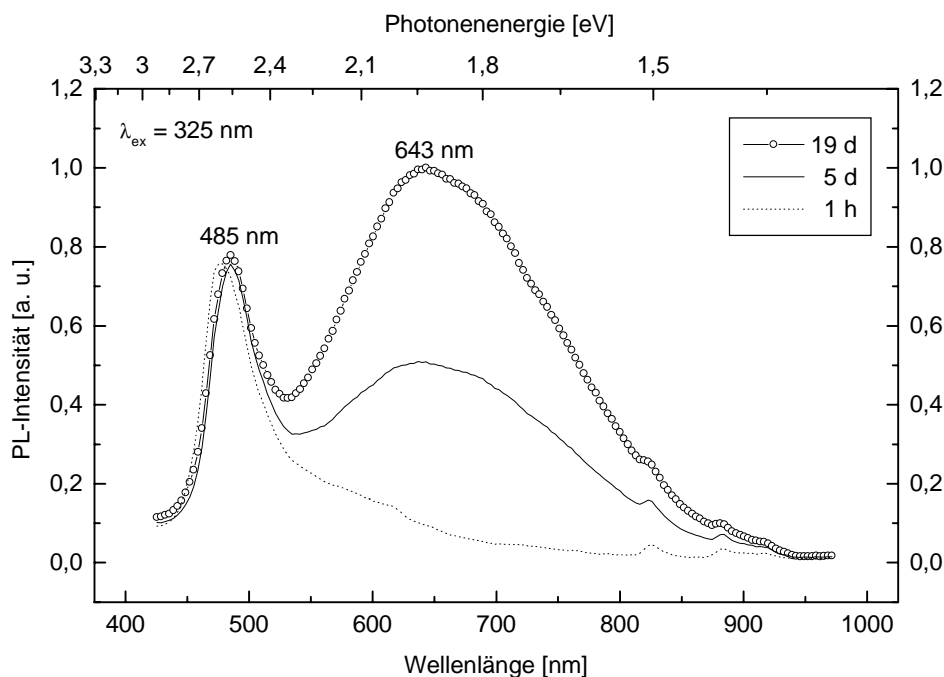


Abb. 3-52: Entwicklung der O-Photolumineszenz bei der CdS-Bildung durch eine H_2S -Reaktion von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ in Anotop-Membranen als Folge einer Nachreaktion.

Wie auch im nasschemischen Fällungsverfahren zeigt sich bei der in einer Schwefelwasserstoffgasatmosphäre erfolgenden Precursorzersetzung eine Abhängigkeit der Photolumineszenz von der H_2S -Kontaktzeit der mit $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ gefüllten Membranen. In Abb. 3-53 (S. 95) ist die Photolumineszenzintensität als Funktion der H_2S -Kontaktzeit dargestellt. Demnach wird eine fluoreszenzoptimale Precursorzersetzung bereits nach einer dreiminütigen H_2S -Reaktion erzielt. Länger andauernde Zersetzungsprozesse führen zu einer Intensitätsabnahme unter gleichzeitiger bathochromer Verschiebung der Emission. Ursache für die Intensitätsabnahme ist die zunehmende Belegung der CdS-Oberfläche mit S- und HS-Funktionen, die als Haftstellen für positive Ladungsträger fungieren und für die strahlungslosen Rekombinationsprozesse verantwortlich sind (Kap. 3.1.3, S. 32). Die langwellige Verschiebung der Emission kann als Folge des Größenquanti-

sierungseffektes gewertet werden, da mit zunehmender Kontaktzeit die Precursorersetzung vervollständigt wird und dieses zu größeren CdS-Partikeln führt.

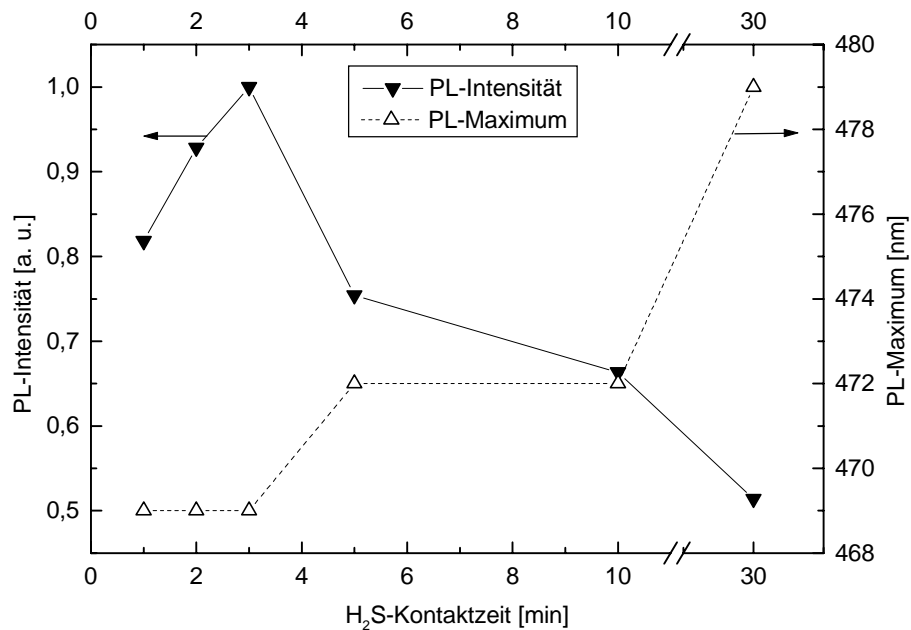


Abb. 3-53: Abhängigkeit der excitonischen Fluoreszenz von der H₂S-Kontaktzeit am Beispiel CdS-gefüllter Anotop-Membranen (CdS-Bildung durch H₂S-Reaktion von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA).

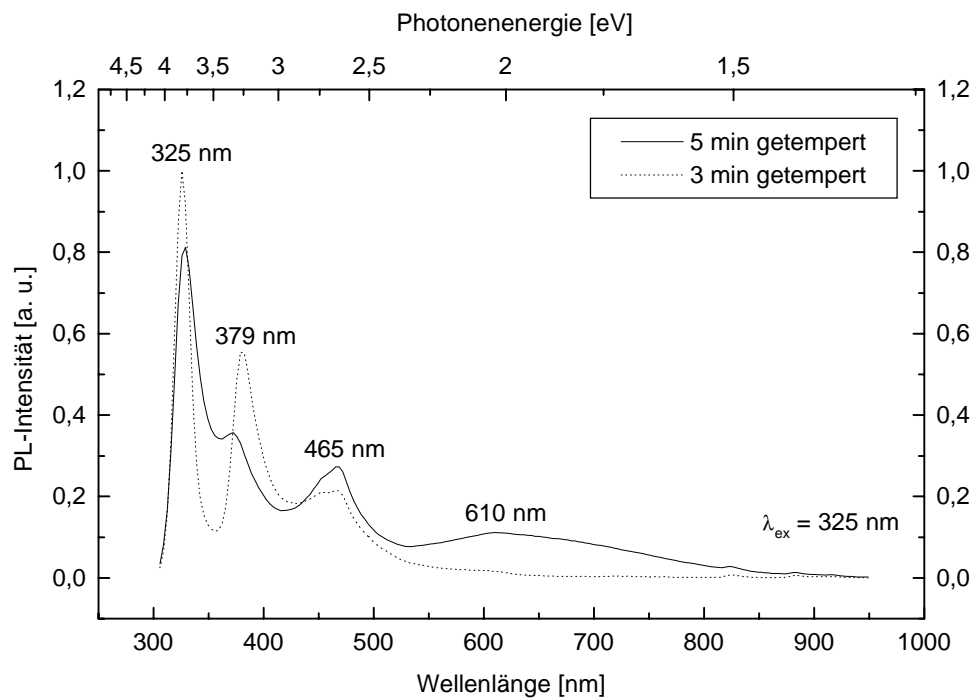


Abb. 3-54: Photolumineszenzspektren von mit Cd(SOCCH₃)₂TMEDA gefüllten Aluminiumoxidmembranen nach unterschiedlichen Temperzeiten.

Die Photolumineszenzuntersuchungen zeigen, dass bereits bei einer thermischen Behandlung der mit $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ gefüllten Membranen von 110 °C die CdS-Bildung einsetzt. Die hinsichtlich der Fluoreszenz optimale Zersetzungstemperatur liegt bei 125 °C. Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung. In Abb. 3-54 (S. 95) sind die Photolumineszenzspektren einer 3 und 5 Minuten thermisch behandelten und mit $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ gefüllten Membran gegenübergestellt. Während nach 3 Minuten die vom Precursor ausgehende Emission bei 379 nm noch deutlich zu sehen ist, tritt nach 5 Minuten die vom CdS verursachte excitonische Fluoreszenz bei 465 nm und die O-Lumineszenz bei 610 nm in den Vordergrund. Mit einer länger andauernden thermischen Behandlung der gefüllten Membranen erfährt sowohl die excitonische als auch die orange Photolumineszenz eine Intensitätsabnahme (Abb. 3-55).

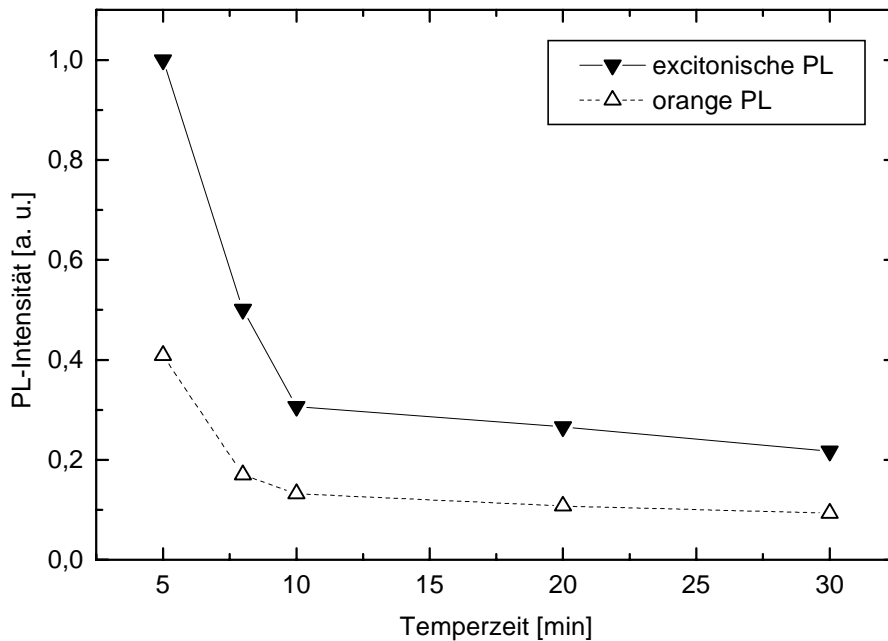


Abb. 3-55: Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Temperzeit am Beispiel CdS-gefüllter Anotop-Membranen (CdS-Bildung durch thermische Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$).

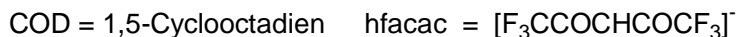
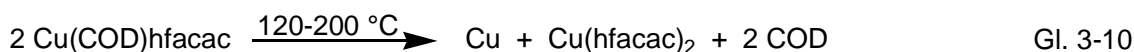
3.4.4 Dotierung von CdS-Al₂O₃-Kompositen durch Precursorzersetzung

Nachdem Fluoreszenzaktivierungsversuche durch Dotierung von nasschemisch erzeugten CdS-Al₂O₃-Nanokompositen nicht zu einer Steigerung der Lumineszenzeffizienz führten, wurde die Zersetzung von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA in Aluminiumoxidmembranen unter Zusatz von geeigneten Kupfer-, Silber- und Mangan-Dotierungsreagenzien untersucht. Dazu wurden metallorganische Verbindungen der entsprechenden Elemente der CdS-Precursorlösung zugesetzt, die durch Vakuuminduktion in die Membranporen eingebracht wurde. Der Aktivatoranteil wurde zwischen 10⁻⁵ und 10 At.-% variiert. Die Zersetzung des CdS-Precursors erfolgte gemeinsam mit den Cu-, Ag- und Mn-Precursoren sowohl thermisch als auch durch eine H₂S-Reaktion unter Bildung von dotierten CdS-Membranfüllungen. Dazu müssen sich die Dotierungsprecursoren unter annähernd gleichen Reaktionsbedingungen zersetzen wie der CdS-Precursor Cd(SOCCH₃)₂TMEDA, wobei die Zersetzung eines Precursors die des Zweiten initiieren kann. Die verwendeten literaturbekannten Dotierungsreagenzien sind mit ihren Zersetzungspunkten in Tab. 3-6 dem CdS-Precursor gegenübergestellt^{133,134,135,136}.

Tab. 3-6: Zersetzungstemperaturen der verwendeten CdS-, Cu-, Ag- und Mn-Precursoren.

| Precursor | Abkürzung | Zersetzungstemperatur |
|--|--|-----------------------|
| Dithioacetato(N,N,N,N-tetramethylethylendiamino)cadmium(II) | Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA | 151 °C |
| 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)kupfer(I) | Cu(COD)hfacac | 107 °C |
| 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)silber(I) | Ag(COD)hfacac | 126 °C |
| Dimangandecacarbonyl | Mn ₂ (CO) ₁₀ | 154 °C |

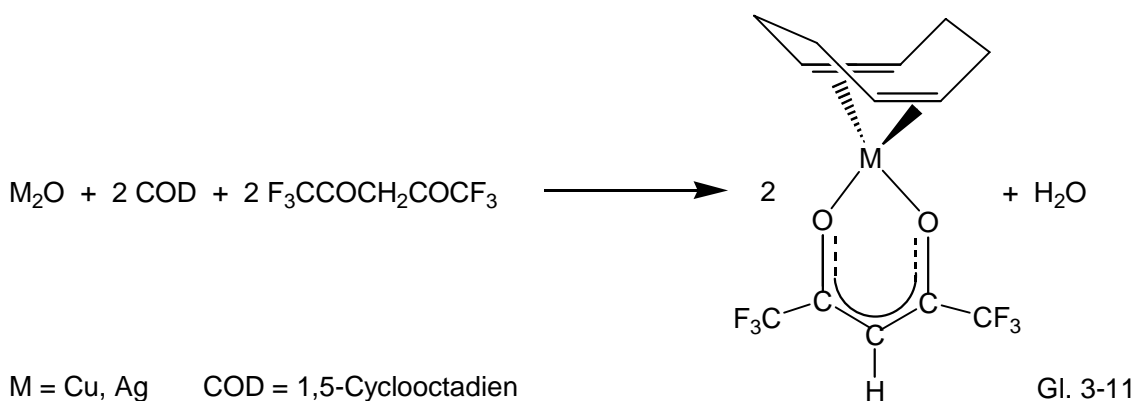
Während die Zersetzungsreaktion von Mn₂(CO)₁₀ und Zn(SOCCH₃)₂TMEDA unter Bildung Mn-dotierter ZnS-Schichten zwar nachgewiesen, jedoch ungeklärt ist, wurde die thermische Zersetzung des Cu-Precursors im CVD-Prozess ausgiebig untersucht und der Reaktionsmechanismus aufgeklärt^{134,135,136}. Danach erfolgt die Cu-Bildung durch eine Disproportionierungsreaktion der metallorganischen Verbindung nach Gl. 3-10.



Die nicht kommerziell erhältlichen Verbindungen Cu(COD)hfacac und Ag(COD)hfacac wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert.

3.4.4.1 Darstellung von Cu- und Ag-haltigen Dotierungsreagenzien

Die Synthese von Cu(COD)hfacac und Ag(COD)hfacac erfolgte jeweils durch die Umsetzung der Metall(I)oxide mit 1,5-Cyclooctadien und Hexafluoracetylaceton nach Gl. 3-11¹³³.



Nach Umkristallisation der Rohprodukte liegt Cu(COD)hfacac als gelber und Ag(COD)hfacac als farbloser kristalliner Feststoff vor. ¹H- und {¹H}-¹³C-NMR-spektroskopische sowie elementaranalytische Untersuchungen bestätigten die Bildung der gewünschten Zielverbindungen.

3.4.4.2 Photolumineszenz- und TEM-Untersuchungen von Cu-, Ag- und Mn-dotierten CdS-Al₂O₃-Kompositen

Einen entscheidenden Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften von dotierten Halbleitern nimmt die Konzentration des zugesetzten Aktivators, da die Effizienz der Dotierung neben der energetischen Lage der zusätzlichen Niveaus von der Anzahl voneinander isolierter Aktivatoratome abhängt^{79,132,136}. Diese Konzentrationsabhängigkeit wurde unter Einhaltung der in Kap. 3.4.3.2.2 (S. 90) optimierten Darstellungs- und Matrixparameter

untersucht. Wie dort bereits für undotierte Systeme beschrieben ist, zeigen auch die dotierten Systeme bei einer Wiederholung der Dotierung und somit einer Erhöhung des Membranfüllungsgrades eine Abnahme der Photolumineszenzintensität. Dieses erfolgt unabhängig vom Dotierungsreagenz.

In Abb. 3-56 sind Photolumineszenzspektren von Cu-dotierten CdS-Al₂O₃-Kompositen dargestellt, deren Membranfüllung durch thermische Precursorzersetzung erfolgte. Kupfer fungiert in CdS als Elektronenakzeptor, dessen elektronische Niveaus zwischen 0,34 und 1,19 eV oberhalb der CdS-Valenzbandkante liegen⁸⁶. Die maximale Fluoreszenzintensität ist bei einem Aktivatoranteil von 10⁻³ At.-% zu beobachten. Eine Zunahme des Kupferanteils bedingt eine Schwächung bzw. Löschung der Emission. Erwartungsgemäß wirkt sich die Dotierung hauptsächlich auf die langwellige Haftstellen-Lumineszenz aus, die sich im Vergleich zum undotierten Komposit deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Ursache hierfür sind die durch den Aktivator zusätzlich in die CdS-Bandlücke eingebrachten Niveaus, aus denen eingefangene Ladungsträger strahlend rekombinieren können. Die kurzwelligen Band-Band-Übergänge erfahren im Vergleich zur undotierten Membran eine Intensitätsabnahme zu Gunsten der langwelligen Emission und bleiben hinsichtlich ihrer spektralen Lage von der Dotierung nahezu unbeeinflusst.

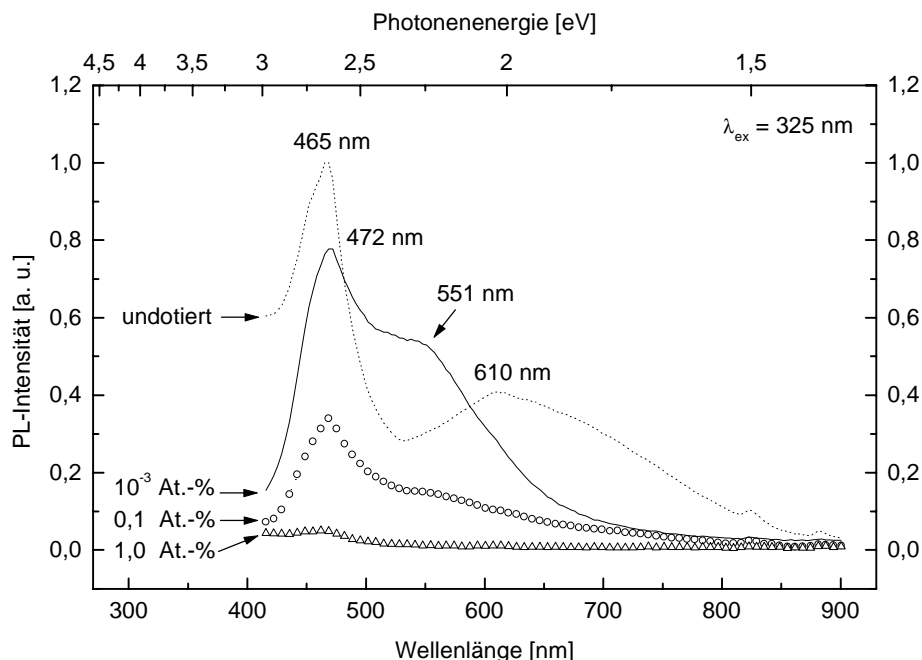


Abb. 3-56: Photolumineszenzspektren von Cu-dotierten CdS-Al₂O₃-Kompositen in Abhängigkeit vom Fremdatomanteil; Membranfüllung durch thermische Zersetzung von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA und Cu(COD)hfacac.

Die in einer Schwefelwasserstoffgasatmosphäre erfolgende Zersetzung der Precursoren führt zu Cu-dotierten Kompositen, die im Vergleich zum undotierten System eine geringere excitonische Emissionsintensität aufweisen (Abb. 3-57). Diese wird ebenso wie die intensitätsarme langwellige Fluoreszenz, die jedoch nur bei einer Anregung von 325 nm zu beobachten ist, mit zunehmendem Kupferanteil geschwächt. Somit ermöglicht ausschließlich die thermische Precursorzersetzung eine Cu-Dotierung der Komposite, die nur bei einem Gehalt von 10^{-3} At.-% Kupfer nicht mit einer verringerten Lumineszenzeffizienz verbunden ist.

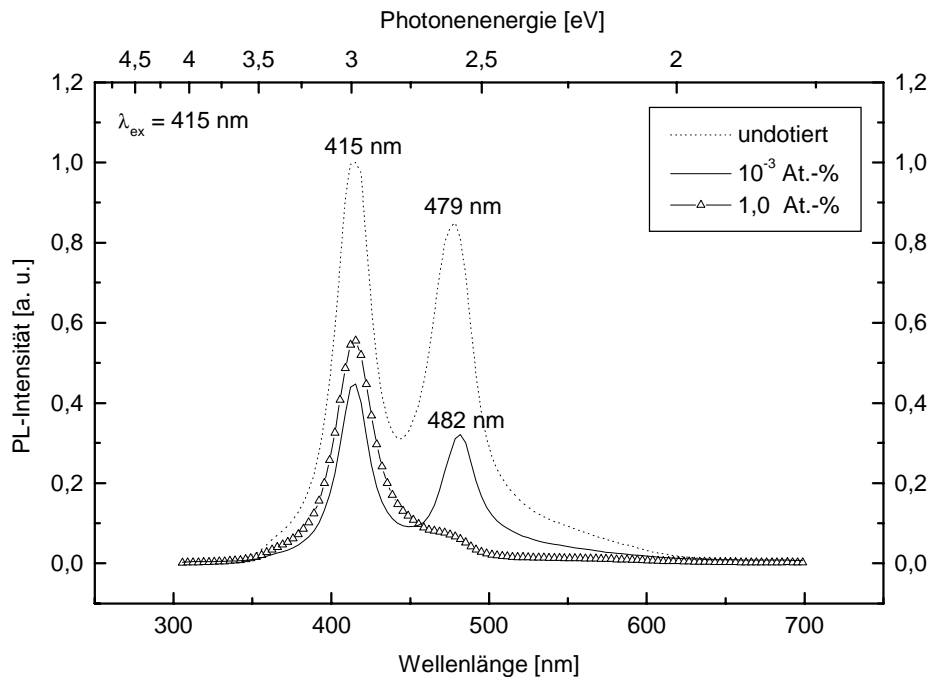


Abb. 3-57: Photolumineszenzspektren von Cu-dotierten CdS-Al₂O₃-Kompositen in Abhängigkeit vom Fremdatomanteil; Membranfüllung durch H₂S-Reaktion von Cd(SOCCCH₃)₂TMEDA und Cu(COD)hfacac.

Durch eine Ag-Dotierung der CdS-gefüllten Membranen ist es erstmalig gelungen, die Lumineszenzeffizienz der Nanokomposite als Folge eines gezielten Aktivatorzusatzes deutlich zu erhöhen (Abb. 3-58, S. 101). Silber bedingt als CdS-Elektronendonator das Auftreten von Elektronenniveaus, die sich zwischen 0,23 und 0,35 eV unterhalb der CdS-Leitungsbandkante befinden⁸⁶. Die durch eine thermische Zersetzung der Precursoren erhaltenen Komposite zeigen bei einem Silberanteil von 0,1 At.-% eine maximale Photolumineszenzintensität. Neben einer geschwächten excitonischen Fluoreszenz ist eine wesentlich verstärkte strahlende Rekombination von Ladungsträgern innerhalb der Bandlücke zu beobachten. Die daraus resultierende langwellige Emission erfährt im Vergleich zum

undotierten System eine hypsochrome Verschiebung von 610 nach 578 nm. Mit zunehmender Dotierung wird die kurzwellige Verschiebung unter gleichzeitigem Intensitätsverlust verstärkt. Der erhöhte Silberanteil bedingt eine lumineszenzschädliche Wechselwirkung zwischen den Aktivatoratomen.

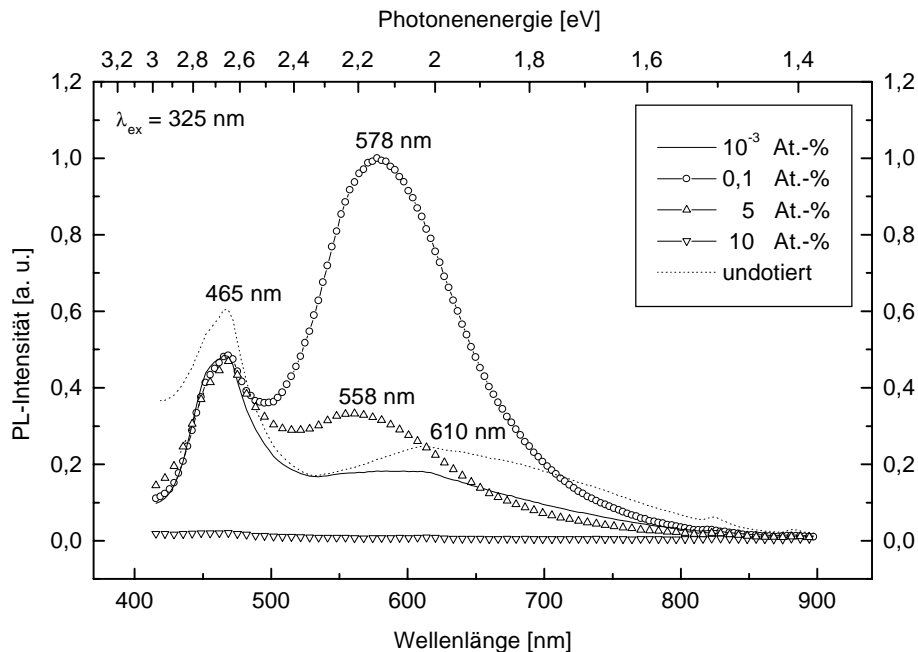


Abb. 3-58: Photolumineszenzspektren von Ag-dotierten $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen in Abhängigkeit vom Fremdatomanteil; Membranfüllung durch thermische Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ und $\text{Ag}(\text{COD})\text{hfacac}$.

Die in einer H_2S -Precursorreaktion dotierten Komposite zeigen ebenfalls bei einem Silberanteil von 0,1 At.-% eine maximale Emission, deren excitonische und langwellige Banden im Vergleich zum undotierten System kurzwellig verschoben sind (Abb. 3-59, S. 102). Die Intensität der Lumineszenz wird jedoch bei diesem Prozess durch die Ag-Dotierung trotz Berücksichtigung der lumineszenzsteigernden Alterung der Komposite merklich geschwächt. Aufgrund der in diesem Punkt zur Cu-Dotierung bestehenden Analogie ist davon auszugehen, dass die ligandidentischen Cu- und Ag-Precursoren im H_2S -Komposit-darstellungsverfahren nur unvollständig zersetzt werden oder die Zersetzungsprodukte nicht ausreichend entfernt werden. Die resultierende Verunreinigung der CdS-Membranfüllung kann somit die beobachtete Fluoreszenzschwächung verursachen. Des weiteren kann sich die fehlende thermische Energiezufuhr negativ auf den Einbau der Fremdatome auswirken.

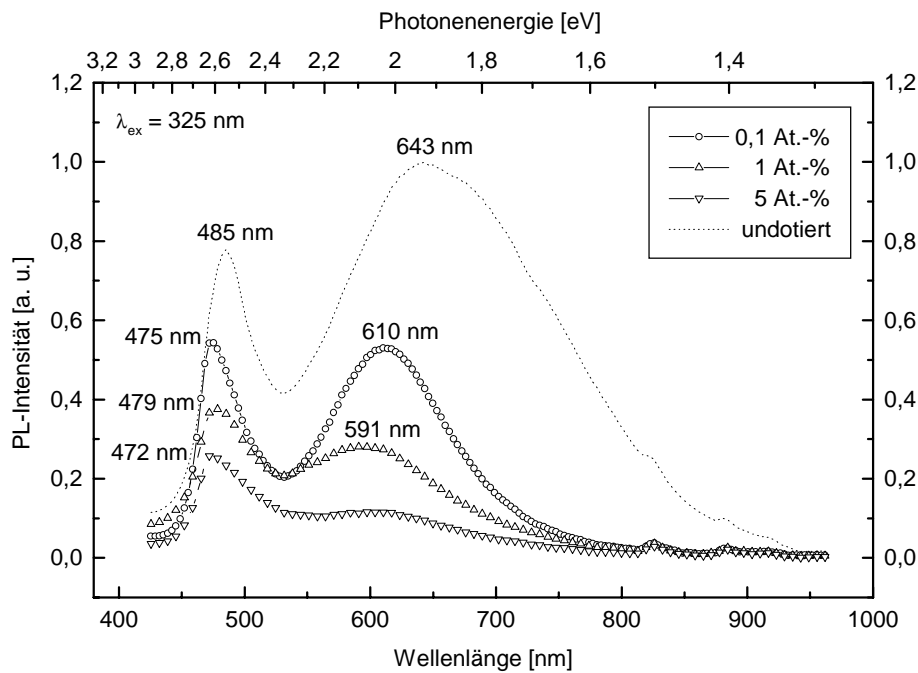


Abb. 3-59: Photolumineszenzspektren von Ag-dotierten $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen in Abhängigkeit vom Fremdatomanteil, Membranfüllung durch H_2S -Reaktion von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ und $\text{Ag}(\text{COD})\text{hfacac}$.

Durch die Mn-Dotierung der $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Komposite ist es möglich, die Intensität der Fluoreszenzbanden im Vergleich zu undotierten Systemen bis um das Vierfache zu verstärken. Zudem ist erstmalig eine Fluoreszenzaktivierung nicht nur durch eine pyrolytische Precursorzersetzung sondern auch durch eine H_2S -Precursorreaktion realisierbar.

In Abb. 3-60 (S. 103) sind die Photolumineszenzspektren von unterschiedlich stark mit Mangan dotierten Kompositen zu sehen, die durch thermische Precursorzersetzung dargestellt wurden. Bei einem Aktivatoranteil von 10^{-3} At.-% gelingt es erstmalig, die Intensität der kurzwelligen und auf Band-Band-Übergänge basierenden Emission durch eine Dotierung der Komposite zu verstärken. Zudem wird eine geringfügig intensivere Emissionsbande bei 551 nm detektiert. Diese ist nicht wie das bei 610 nm auftretende Emissionsmaximum undotierter Komposite auf die bekannte orange CdS-Haftstellen-Lumineszenz zurückzuführen. Die gelbe Emission wird von Mangan(II)kationen verursacht, die isoliert in einer CdS-Matrix eingebunden sind¹³².

Ein niedrigerer Mangananteil bedingt ebenfalls eine Fluoreszenzaktivierung, die sich jedoch nur verstärkend auf die Intensität der langwelligen Emissionsbande auswirkt und von

geringerem Ausmaß ist. In diesem Fall wird eine deutlich geringere Zahl der lumineszenzverursachenden isolierten Aktivatoratome eingebaut. In 4 nm großen $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ -Partikeln wird die maximale Zahl isolierter Manganatome für $y = 0,08$ erreicht¹³². Mit zunehmender Dotierung kommt es in Folge direkter Mn-Mn-Wechselwirkung zu einer Schwächung der Lumineszenz.

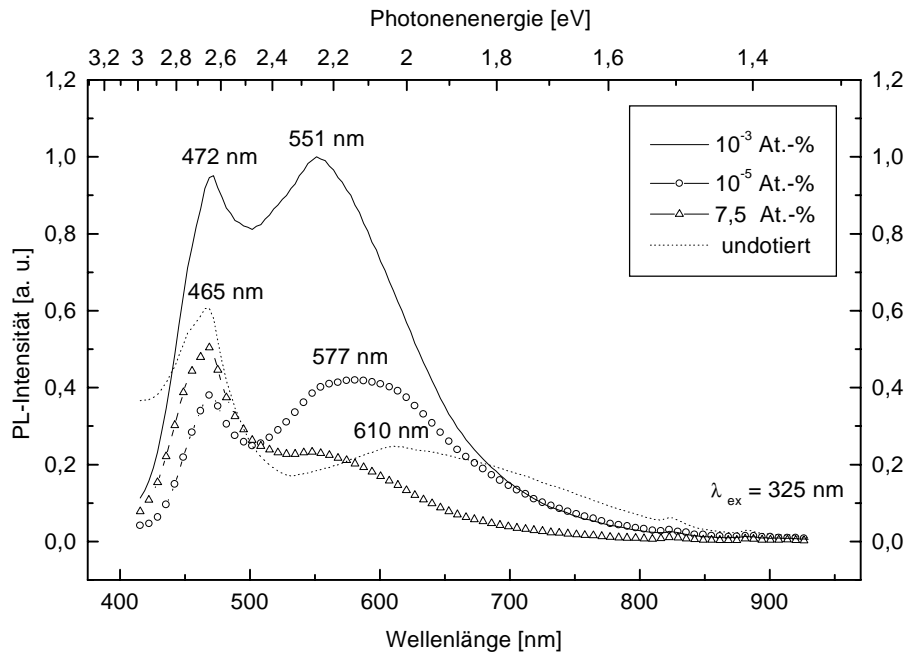


Abb. 3-60: Photolumineszenzspektren von Mn-dotierten $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen in Abhängigkeit vom Fremdatomanteil; Membranfüllung durch thermische Zersetzung von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Bei allen bislang vorgestellten Dotierungen ist eine Verstärkung der Photolumineszenz nur bei Verwendung geringer Aktivatorkonzentrationen ($\leq 0,1$ At.-%) und Anwendung der pyrolytischen Precursorzersetzung zu beobachten. Die durch eine H_2S -Reaktion erfolgende Mn-Dotierung verursacht bei einem Aktivatoranteil von 7,5 At.-% eine gegenüber undotierten Kompositen um den Faktor 2 erhöhte langwellige Emission, die nach einem Alterungsprozess von 5 Tagen erzielt wird (Abb. 3-61, S. 104). Diese bei 578 nm auftretende Bande unterscheidet sich auch deutlich durch ihre um den Faktor 2,5 verringerte Halbwertsbreite von der CdS-Haftstellen-Lumineszenz undotierter Systeme.

Die excitonische Emission erfährt durch die Dotierung eine hypsochrome Verschiebung, die auf eine Wechselwirkung der Mn-d-Elektronen und der CdS-Bandelekttronen zurückzuführen ist¹³². In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Größe der $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ -Partikeln verursacht diese Wechselwirkung eine kurzwellige oder langwellige Verschie-

bung der Band-Band-Übergänge. Mit abnehmender Mangandotierung kommt es zu einer Intensitätsabnahme der gelben Emission, wobei die kurzwelligen Band-Band-Rekombinationen keinen Intensitätsverlust erfahren. Diese gegenüber der pyrolytischen Precursorzersetzung entgegengesetzte Lumineszenzabhängigkeit von der Aktivatorkonzentration muss auf den unbekannten H_2S -Zersetzungsprozess des Precursors zurückgeführt werden. Durch die Wahl der Mn-Precursorzersetzung kann somit entweder eine ausschließliche Aktivierung der langwelligen Emission oder der gesamten substanzbedingten spektralen Emissionsbreite erfolgen.

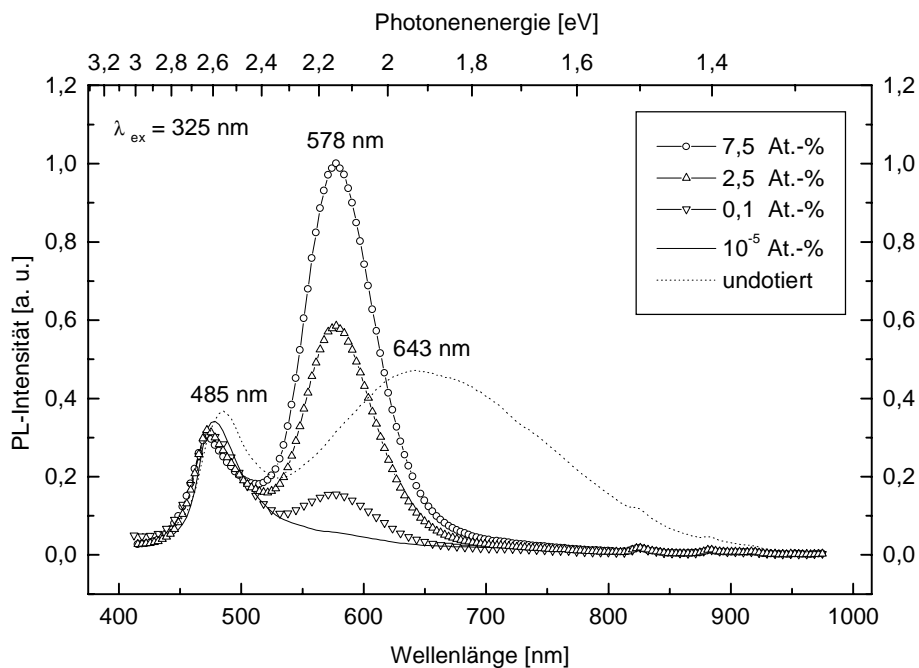


Abb. 3-61: Photolumineszenzspektren von Mn-dotierten $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen in Abhängigkeit vom Fremdatomanteil; Membranfüllung durch H_2S -Reaktion von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Auch bei einer Anregungswellenlänge von 415 nm ist die beschriebene Abhängigkeit der Fluoreszenzaktivierung von der Mangankonzentration zu beobachten. Erstmals werden bei dieser Anregungsenergie neben den excitonischen auch langwellige Emissionsbanden bei 578 nm detektiert. Diese verfügen jedoch im Gegensatz zu einer bei 325 nm erfolgenden Anregung (Abb. 3-61) etwa nur über die halbe Intensität der excitonischen Banden.

Da keine halbleiterspezifischen TEM-Untersuchungen vorgenommen werden konnten, gelang es ausschließlich bei hochdotierten und mehrfach gefüllten Proben, die Porenwandbelegung der dotierten CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen abzubilden.

Abb. 3-62 zeigt die TEM-Aufsichtsaufnahme eines mit Silber dotierten CdS-Al₂O₃-Komposits, dessen Porenwände homogen mit Nanopartikeln belegt sind. Die durch zweifache thermische Precursorzersetzung gebildeten Partikel besitzen einen Durchmesser von ca. 4-10 nm. Daneben existieren vereinzelte Aggregate von bis zu 30 nm. Eine Belegung der Porenwände mit Partikeln kann bei gleichartig erzeugten, undotierten Kompositen nicht beobachtet aber auch nicht ausgeschlossen werden, da erst nach einer vierfachen Membranfüllung eine CdS-Belegung erkennbar ist (Abb. 3-45, S. 86).

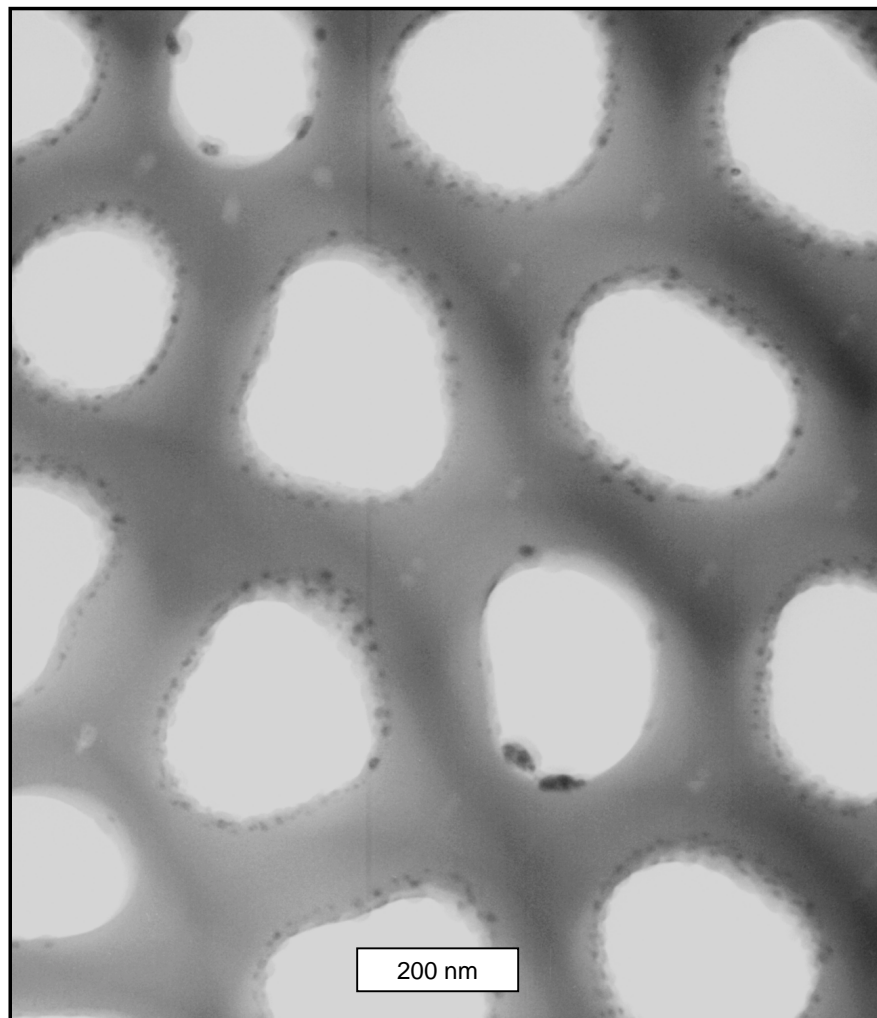


Abb. 3-62: TEM-Aufsichtsaufnahme eines Ag-dotierten CdS-Al₂O₃-Nanokomposits;
Membranfüllung durch thermische Zersetzung von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA
und Ag(COD)hfacac.

Die TEM-Aufsichtsaufnahmen in Abb. 3-63 zeigen die Porenwandbelegung einfach CdS-gefüllter und mit Silber bzw. Mangan dotierter Anotop-Membranen. Aufgrund des geringen Kontrastes kann die Partikelgröße für die Ag-dotierten Komposite (Abb. 3-63-A) mit ca. 4-10 nm und für die Mn-dotierten Systeme (Abb. 3-63-B) mit ca. 3-5 nm nur abgeschätzt werden. Zudem ist nicht zu klären, ob die dotierten Nanopartikel isoliert oder in einer matrixartigen CdS-Schicht eingebettet sind, wie sie aus Abb. 3-45 (S. 86) bekannt ist.

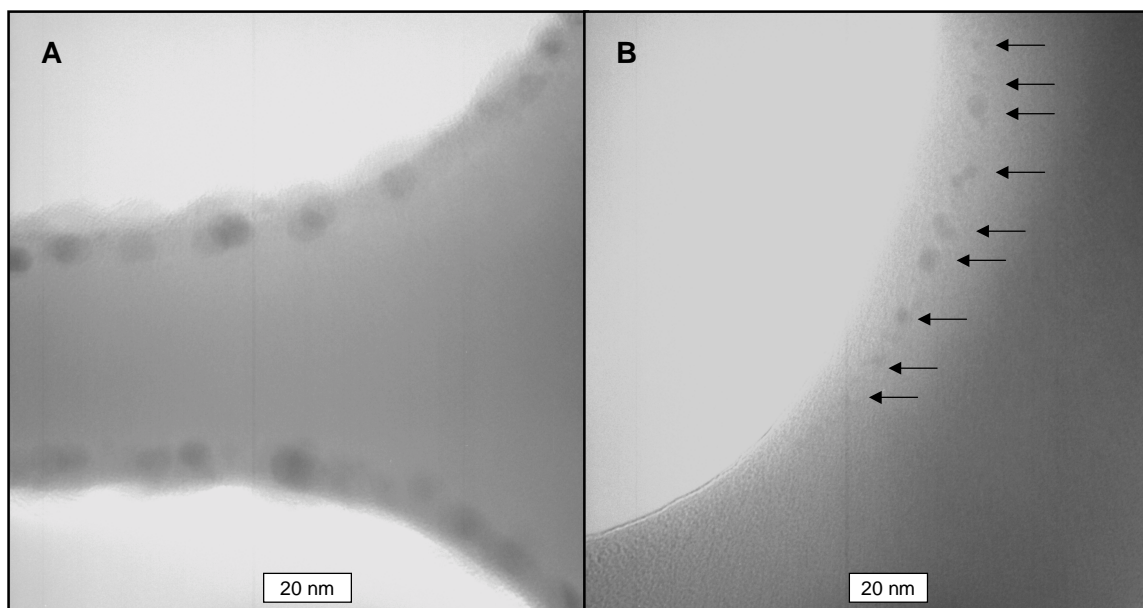


Abb. 3-63: TEM-Aufsichtsaufnahmen von Ag- (A) und Mn-dotierten (B) CdS-Al₂O₃-Nanokompositen; Membranfüllung durch thermische Zersetzung von Cd(SOCCH₃)₂TMEDA und Ag(COD)hfacac (A) bzw. Mn₂(CO)₁₀ (B).

3.4.5 Zusammenfassung

Die Zersetzung des Single-Source-Precursors Cd(SOCCH₃)₂TMEDA in porösen Aluminiumoxidmembranen ermöglicht die Bildung von photolumineszenten CdS-Al₂O₃-Nanokompositen. Die CdS-Bildung kann sowohl durch pyrolytische Zersetzung als auch durch eine H₂S-Reaktion des Precursors erfolgen, wobei die thermische Zersetzung eine stärkere CdS-Porenwandbelegung bedingt. Maximale Emissionen gehen von Kompositen aus, deren Precursorzersetzung durch eine fünfminütige thermische Behandlung bei 125 °C oder eine dreiminütige H₂S-Reaktion erfolgt. Die CdS-Membranfüllungen zeigen in Abhängigkeit von den Darstellungsparametern die charakteristische orange Haftstellen-Lumineszenz, die nach einer H₂S-Precursorzersetzung und einem anschließenden

Alterungsprozess intensiver als nach einer pyrolytischen Precursorzersetzung erscheint. Die auf Band-Band-Übergänge zurückzuführende kurzwellige Fluoreszenz ist trotz der bei Raumtemperatur erfolgenden Messungen sehr ausgeprägt. Diese kann im Unterschied zu nasschemisch erzeugten CdS-Al₂O₃-Kompositen im Fall einer H₂S-Precursorreaktion bei energieärmeren Anregungswellenlängen als scharfe Bande detektiert werden. Die Photolumineszenzfähigkeit der Komposite nimmt darstellungsbedingt mit dem Porendurchmesser zu. Mehrfachfüllungen führen unabhängig von der Zersetzung des Precursors zu größeren CdS-Partikeln bzw. zu Schichten mit deutlich geringeren Emissionsintensitäten. Eine Haftstellen-Lumineszenz ist nach einer wiederholten Membranfüllung nicht mehr zu detektieren. Die Band-Band-Übergänge werden mit zunehmendem Füllungsgrad infolge des Größenquantisierungseffektes langwellig verschoben.

Aufgrund der nicht halbleiterspezifischen TEM-Untersuchungen ist nur bei mehrfach gefüllten Membranen eine Porenwandbelegung sichtbar, obwohl die eindeutig auf CdS zurückzuführenden Photolumineszenzerscheinungen bei einfach gefüllten Membranen am intensivsten sind. Die thermische Precursorzersetzung führt nach Mehrfachfüllung zu einer hexagonalen CdS-Porenwandbeschichtung, wohingegen eine inhomogene partikelartige Belegung der Porenwände als Folge einer H₂S-Reaktion zu beobachten ist.

Eine Fluoreszenzaktivierung der durch Precursorzersetzung gebildeten CdS-Al₂O₃-Komposite ist durch eine Ag- und Mn-Dotierung der CdS-Membranfüllung realisierbar. Die Dotierungen erfolgen gleichzeitig mit der Membranfüllung durch pyrolytische Zersetzung des CdS-Precursors Cd(SOCCH₃)₂TMEDA und der metallorganischen Verbindungen Ag(COD)hfacac bzw. Mn₂(CO)₁₀. Im Vergleich zu undotierten Systemen weisen derartig dargestellte Komposite bis um das Vierfache erhöhte Lumineszenzintensitäten auf. Während hierzu Aktivatorkonzentrationen ≤ 0,1 At.-% erforderlich sind, gelingt eine ebenso deutliche Fluoreszenzaktivierung durch eine Mn-Dotierung als Folge einer H₂S-Reaktion mit einem Aktivatoranteil von 7,5 At.-%. Die Zersetzungsreaktionen der Mn- und Ag-Precursoren sind bislang ungeklärt. Die dotierten CdS-Al₂O₃-Komposite zeigen in der Regel nicht die von undotierten CdS-Systemen bekannte orange Photolumineszenz, sondern eine energiereichere gelbe Emission. Aus TEM-Untersuchungen geht hervor, dass die dotierten Komposite eine homogene Belegung der Porenwände mit Partikeln zwischen 3 und 10 nm aufweisen.

3.5 CdS-Al₂O₃-Komposite durch Einbau kolloidaler CdS-Nanopartikel in Aluminiumoxidmembranen

Die Darstellung von CdS-Al₂O₃-Kompositen kann alternativ zu der in den Membranen erfolgenden direkten CdS-Bildung durch die Einlagerung von vorgebildeten CdS-Nanopartikeln realisiert werden. Die Halbleiter-Partikel können dabei mit definierter und enger Größenverteilung synthetisiert und in stabilisierter Form in die oxidische Matrix eingebracht werden. Somit werden die auf den Größenquantisierungseffekt beruhenden Eigenschaften der Nanoteilchen durch die Synthese gezielt eingestellt und stabilisiert. Durch die Einlagerung der Nanoteilchen in die Membranen sollten diese Eigenschaften aufgrund der großen inneren Matrixoberfläche intensiviert und photoelektronischen Anwendungen zugänglich gemacht werden.

Zur Darstellung der Komposite wurden poröse Aluminiumoxidmembranen durch Vakuuminduktion mit 10⁻⁴ molaren Lösungen von thiolstabilisierten CdS-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 1,2 und 5,0 nm gefüllt¹⁰⁹. Außerdem wurde eine konzentrierte CdS-Lösung verwendet, in der bereits die CdS-Partikel agglomeriert vorlagen¹³⁷. Nach Entfernung des Lösemittels wurden die Komposite fluoreszenzspektroskopisch untersucht.

Die Photolumineszenzspektren der sich in Lösung befindlichen 1,2 und 5,0 nm großen CdS-Partikel wurden bereits vorgestellt (Abb. 3-13, S. 45). Die mit diesen Partikeln gefüllten Membranen zeigen unabhängig vom Porendurchmesser keine auf CdS zurückzuführende Photolumineszenz, obwohl sie in Lösung die für CdS-Nanoteilchen charakteristischen Emissionen zeigen. Auch Mehrfachfüllungen führen nicht zu einem geänderten Fluoreszenzverhalten. Ursache für die fehlende Lumineszenzfähigkeit dieser CdS-Al₂O₃-Komposite ist die geringe Membranbelegung mit CdS. Diese resultiert aus der geringen Konzentration der verwendeten CdS-Lösungen, die eine Agglomeration der Partikel unterbindet.

Daher wurde eine konzentrierte CdS-Partikellösung mit bereits agglomerierten Teilchen zur Kompositdarstellung verwendet. In Abb. 3-64 (S. 109) ist das Photolumineszenzspektrum dieser CdS-Lösung zu sehen. Das von den CdS-Partikeln ausgehende schmale Emissionssignal bei 505 nm kann bei einer Anregung zwischen 325 und 450 nm detektiert werden. Der Vergleich dieses Signals mit der Band-Band-Emission 5 nm großer CdS-Teilchen bei 469 nm verdeutlicht das Vorliegen von ausgesprochen großen Teilchen. Die mit dieser Lösung erzeugten Komposite zeigen nach einer vierfachen Wiederholung der Membranfüllung eine auf den eingebrachten CdS-Teilchen beruhende schwache Lumi-

neszenz bei 505 nm (Abb. 3-65). Diese kann nur bei einer energiereichen Anregung von 325 nm beobachtet werden und ist im Vergleich zu den excitonischen Emissionen der durch direkte Darstellungsverfahren erzeugten Komposite bis um das 12-fache intensitäts-ärmer.

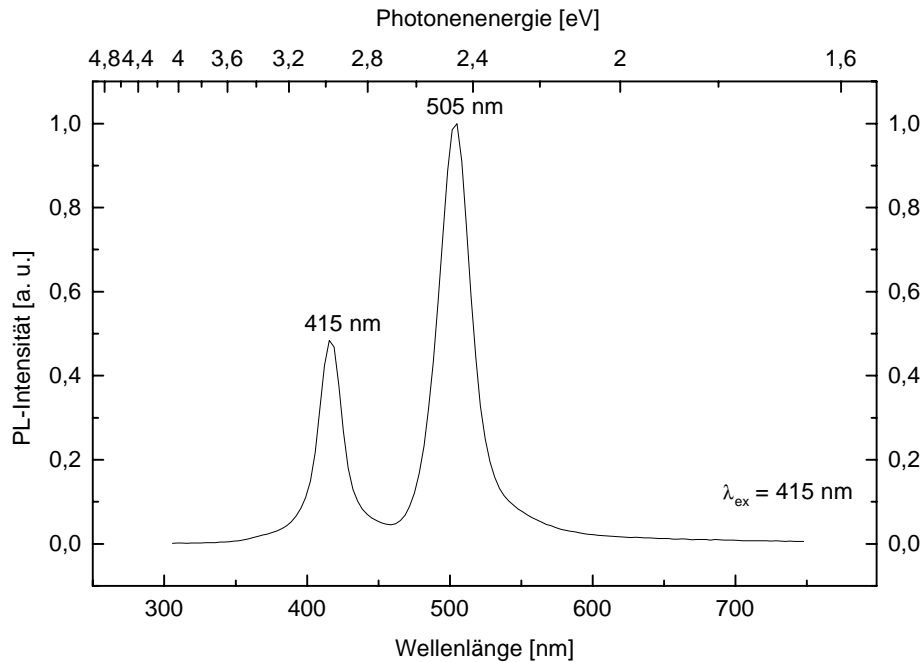


Abb. 3-64: Photolumineszenzspektrum einer konzentrierten CdS-Nanopartikel-Lösung.

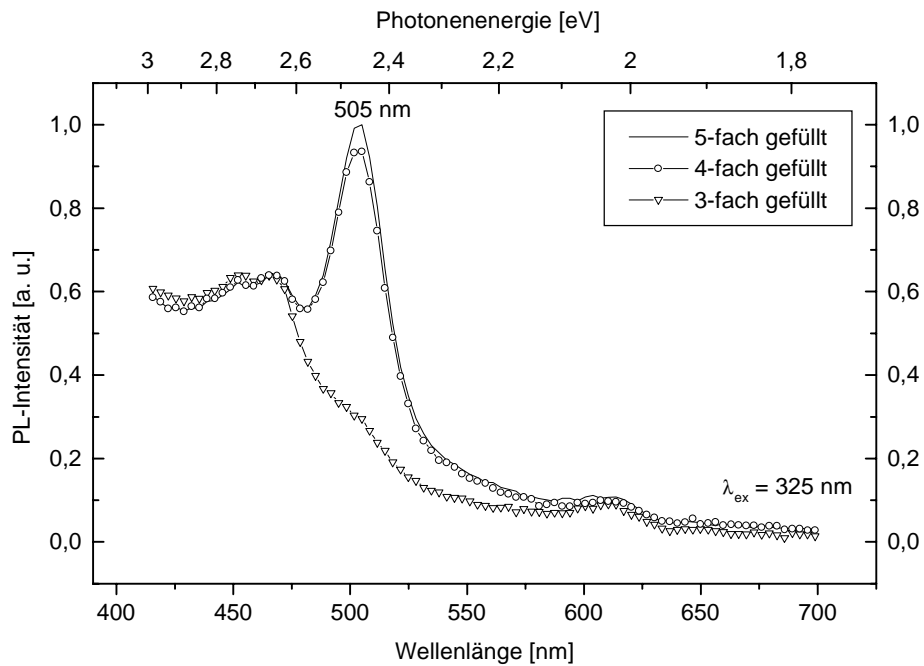


Abb. 3-65: Photolumineszenzspektren von mehrfach mit CdS-Nanopartikeln gefüllten Anotop-Membranen.

Zusätzliche Membranfüllungen bedingen nur eine unwesentliche Intensitätszunahme (Abb. 3-65, S. 109). Mehrfachfüllungen mit vorgebildeten CdS-Partikeln müssen nicht zwangsläufig mit einer Zunahme der Porenbelegung verbunden sein, da bereits eingelagerte Partikel durch die Wechselwirkung mit dem Lösemittel bei einer wiederholten Füllung aus den Poren entfernt werden können. Dies ist bei vorgebildeten isolierten und stabilisierten Partikeln wahrscheinlicher als bei direkt auf der Porenwand dargestellten Teilchen.

Auch wenn es durch die Einlagerung von kolloidalen CdS-Partikeln in Aluminiumoxidmembranen gelungen ist, photolumineszente Komposite darzustellen, konnte die erwünschte Verstärkung von Partikeleigenschaften aufgrund der großen inneren Matrixoberfläche nicht realisiert werden.

3.6 Photolumineszenzabhängigkeit vom CdS-Al₂O₃-Komposit-Darstellungsverfahren

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Erzeugung von photolumineszenten CdS-Al₂O₃-Nanokompositen sowohl durch direkte Darstellungen von CdS in Aluminiumoxidmembranen als auch durch die Einlagerung von vorgebildeten CdS-Partikeln beschrieben. Dabei wurden in Abhängigkeit von Matrix- und Darstellungsparametern maximal emittierende Systeme entwickelt. Diese Komposite werden in Abb. 3-66 (S. 111) für die unterschiedlichen Verfahren hinsichtlich ihrer Photolumineszenzfähigkeit zusammenfassend gegenübergestellt. Aufgrund identischer Anregungs- und Detektionsbedingungen können die Photolumineszenzintensitäten direkt miteinander verglichen werden. Die Lumineszenzmaxima sind mit ihren relativen Intensitäten in Tab. 3-7 (S. 112) aufgeführt.

Die durch nasschemische Fällungsreaktionen erzeugten Komposite zeigen sowohl hinsichtlich der excitonischen als auch der orangen Haftstellen-Lumineszenz die bei weitem intensivsten Emissionssignale (Abb. 3-66-A). Im Vergleich hierzu verfügen die durch Einlagerung von kolloidalen CdS-Partikeln in Aluminiumoxidmembranen dargestellten Systeme über eine fast 12-fach geringere Intensität im Emissionsmaximum (Tab. 3-7). Die auf eine Precursorzersetzung zurückzuführende Kompositbildung führt erst nach geeigneter Dotierung sowohl für die pyrolytisch als auch für die H₂S induzierte Zersetzung zu stark lumineszierenden Systemen (Abb. 3-66-C/D). Diese weisen jedoch im Vergleich zu den durch nasschemische Fällungsreaktionen gefüllten Membranen eine um mehr als die Hälfte verringerte Fluoreszenzintensität auf.

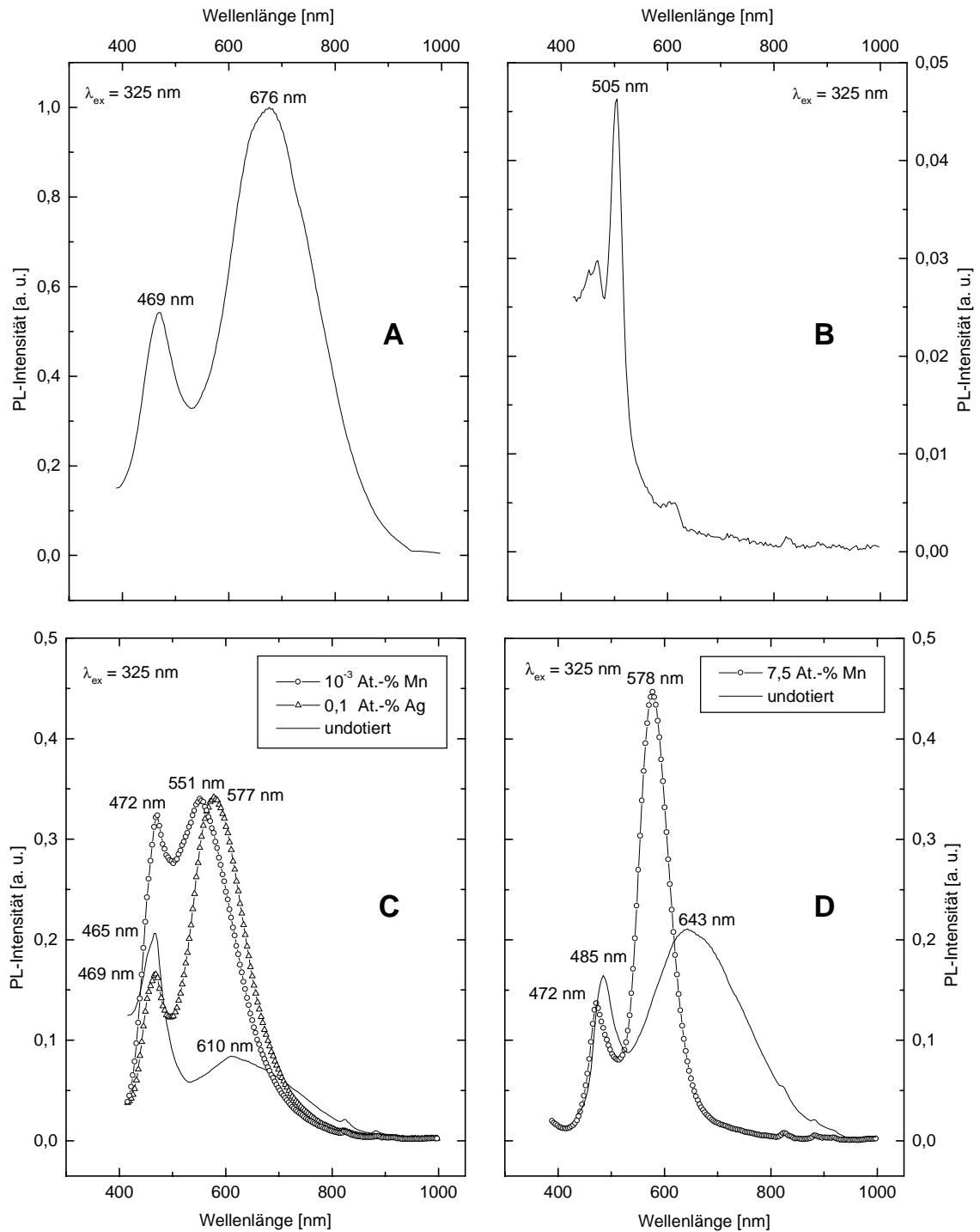


Abb. 3-66: Photolumineszenzspektren von CdS-Al₂O₃-Kompositen, die nach unterschiedlichen Verfahren dargestellt wurden:

- (A) nasschemische Fällungsreaktion,
- (B) Einbau vorgebildeter CdS-Nanopartikel,
- (C) thermische Precursorzersetzung,
- (D) H₂S induzierte Precursorzersetzung.

Tab. 3-7: Photolumineszenzmaxima unterschiedlich dargestellter CdS-Al₂O₃-Komposite.

| Darstellungs- verfahren | Darstellungs- und Matrixparameter | Photolumineszenzmaxima [nm] (PL-Intensität* [a. u.]) | |
|--|--|---|-------------|
| nasschemische Fällungsreaktion | 60 V-Al ₂ O ₃ -Membran, 54 % CdCl ₂ , 1-fach gefüllt, 20 s H ₂ S | 469 (0,542) | 676 (1,000) |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-A | |
| Einbau vorgebildeter CdS-Partikel | Anotop-Membran, agglomerierte CdS-Partikel, (PL-Emission: 505 nm), 5-fach gefüllt | 505 (0,046) | |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-B | |
| thermische Precursorzersetzung | Anotop-Membran, 0,5 M Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA, 1-fach gefüllt, 125 °C/5 min | 465 (0,206) | 610 (0,084) |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-C | |
| thermische Precursorzersetzung | Anotop-Membran, 0,5 M Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA, 0,1 At.-% Ag-dotiert, 1-fach gefüllt, 125 °C/5 min | 469 (0,166) | 578 (0,342) |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-C | |
| thermische Precursorzersetzung | Anotop-Membran, 0,5 M Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA, 10 ⁻³ At.-% Mn-dotiert, 1-fach gefüllt, 125 °C/5 min | 472 (0,324) | 551 (0,340) |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-C | |
| H ₂ S induzierte Precursorzersetzung | Anotop-Membran, 0,5 M Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA, 1-fach gefüllt, 3 min H ₂ S | 485 (0,164) | 643 (0,211) |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-D | |
| H ₂ S induzierte Precursorzersetzung | Anotop-Membran, 0,5 M Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA, 7,5 At.-% Mn-dotiert, 1-fach gefüllt, 3 min H ₂ S | 472 (0,137) | 578 (0,447) |
| | | Spektrum: Abb. 3-66-D | |

* bezogen auf das intensivste Signal aller dargestellten PL-Spektren

Auch wenn die durch eine nasschemische Fällungsreaktion gebildeten Systeme maximale Emissionsintensitäten zeigen, führen die übrigen Verfahren zu Kompositen, deren Photolumineszenz hinsichtlich ihrer spektralen Lage von großem Interesse ist.

3.7 Elektrolumineszenzuntersuchungen von CdS-Al₂O₃-Kompositen

Nachdem es auf mehreren Wegen gelungen war, unterschiedlich photolumineszenzfähige CdS-Al₂O₃-Nanokomposite darzustellen, wurden diese auf Lumineszenzerscheinungen beim Anlegen eines elektrischen Feldes untersucht. Bislang konnte eine Elektrolumineszenz nur bei schichtartig angeordneten, dicht gepackten und großflächig kontaktierten CdS-Nanoteilchen sowie bei II-VI-Halbleiterpartikeln, die in direkter Wechselwirkung mit leitfähigen organischen Polymeren stehen, beobachtet werden^{59,138,139,140}.

3.7.1 Kontaktierung CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen

Voraussetzung für eine mögliche Elektrolumineszenz ist eine geeignete elektrische Kontaktierung der CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen. Diese muss zum einen die Injektion einer ausreichenden Zahl an Ladungsträgern in die CdS-Membranfüllung gewährleisten und zum anderen durch optische Transparenz im sichtbaren Spektralbereich die gewünschte Lichtemission ermöglichen. Diesen Anforderungen kann durch die einseitige Beschichtung der Komposite mit zinndotiertem Indiumoxid (ITO) bei gleichzeitiger Kontaktierung der gegenüberliegenden Seite mit Magnesium entsprochen werden. Bei Sn-dotiertem Indiumoxid handelt es sich um einen optisch transparenten n-Halbleiter mit einem Sn-Anteil von 1-20 At.-% und einer direkten Bandlücke von 3,6 eV¹⁴¹.

In Abb. 3-67 (S. 114) sind die energetischen Verhältnisse entlang des Querschnitts kontaktierter CdS-Al₂O₃-Komposite für den feldfreien Fall skizziert. Diese sind abhängig von der Größe der in die Aluminiumoxidmatrix eingebrachten CdS-Partikel. Mit abnehmender Teilchengröße wird mit der Bandlücke auch das Ionisierungspotential größer^{87,142}. So verschiebt sich bei 2,4 nm großen CdS-Partikeln die Valenzbandkante im Vergleich zu 7 nm großen Teilchen um 0,6 eV¹⁴². Die Verschiebung von Valenz- und Leitungsbandkante wirkt sich unmittelbar auf die Energiebarrieren (ΔE) aus, die bei der zur Elektrolumineszenz erforderlichen Injektion von Ladungsträgern aus den Kontakten in den Halbleiter zu überwinden sind. Die an der Anode stattfindende Lochinjektion erfolgt durch das Entfernen von Elektronen aus dem CdS-Valenzband. Dies wird durch Kontaktmaterialien wie ITO mit einer hohen Austrittsarbeit energetisch begünstigt.

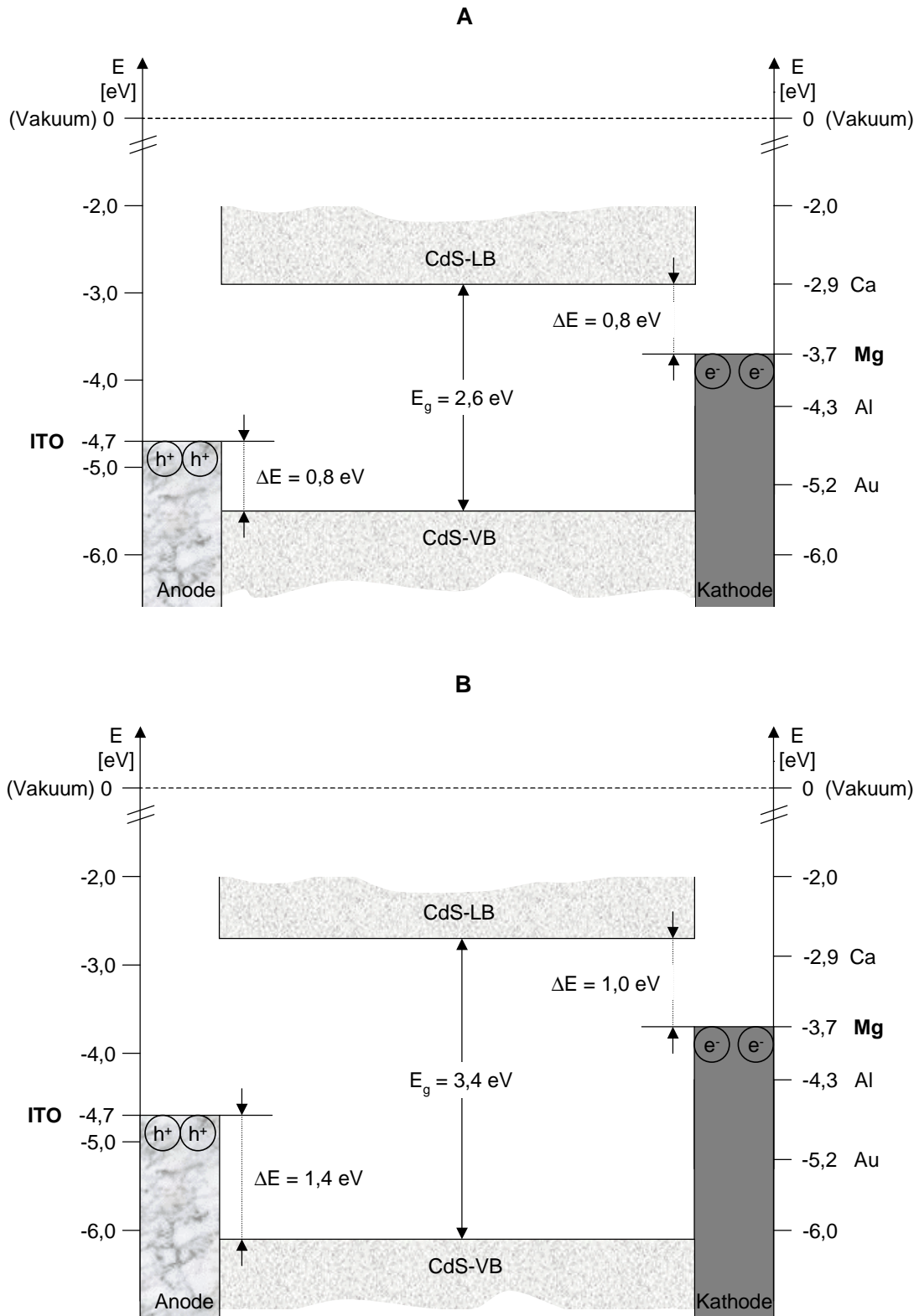


Abb. 3-67: Energieniveau-Diagramme beidseitig kontaktierter CdS-Al₂O₃-Komposite in Abhängigkeit von der Partikelgröße: (A) 7 nm große CdS-Partikel, (B) 2,4 nm große CdS-Partikel^{87,142,143 144}.

Für die kathodisch erfolgende Injektion von Elektronen aus dem Metallkontakt in das Leitungsband von CdS sollte ebenfalls eine möglichst geringe Potentialbarriere (ΔE) angestrebt werden (Abb. 3-67, S. 114). Daher ist die Verwendung der unedlen Metalle Magnesium und Calcium, die über eine niedrige Austrittsarbeit für Elektronen verfügen, als Kathodenmaterial für die angestrebte Elektrolumineszenz zwingend erforderlich¹⁴⁴. Während geringe Energiebarrieren thermisch überwunden werden können, müssen im vorliegenden Fall die für die Ladungsträgerinjektion ausgesprochen großen Barrieren bei hohen elektrischen Feldstärken ($\geq 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) durchtunnelt werden¹⁴⁴. Um diese bei niedrigen Spannungen ($\leq 100 \text{ V}$) annähernd zu erzielen, sind CdS-Al₂O₃-Nanokomposite mit einer Schichtdicke von weniger als einem Mikrometer erforderlich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen anodisch mit zinndotiertem Indiumoxid und kathodisch mit Magnesium kontaktiert (Abb. 3-68, S. 116). Die oxidationsempfindliche Magnesiumbeschichtung wurde durch zusätzliches Aufbringen einer dünnen Goldschicht vor Korrosion geschützt.

Die ca. 500 nm dicken Mg- und 100 nm dünnen Au-Schichten wurden im plasmagestützten PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) unter Einsatz eines anodischen Vakuumlichtbogens auf den Kompositen erzeugt¹⁴⁵. Bei diesem Prozess ist die thermische Belastung der temperaturempfindlichen Substrate mit ca. 45 °C ausgesprochen gering¹⁴⁶.

Neben der im PVD-Prozess erfolgten metallischen Beschichtung der Membranen (Abb. 3-68-A, S. 116) wurde eine in Abb. 3-68-B dargestellte alternative Mg-Kontaktierung der Komposite vorgenommen.

Dabei wurde ein dünner Magnesiumstempel 30 Minuten mit 100 MPa gegen die gefüllte Aluminiumoxidmatrix gedrückt, so dass die Kontaktierung nicht ausschließlich an der Membranoberfläche sondern überwiegend durch die in die Matrix eingebrachten Metallsäulen erfolgte¹⁴⁷. Dadurch wird neben einer besseren CdS-Kontaktierung eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke durch die Verringerung der Elektrodenabstände erzielt. Mit geringer werdenden Elektrodenabständen erhöht sich gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit für eine lückenlose CdS-Porenfüllung, die für den Transport der injizierten Ladungsträger unter der Wirkung des angelegten elektrischen Feldes in Richtung der Gegenelektrode erforderlich ist.

In Abb. 3-68-C (S. 116) wird eine weitere Kontaktierungsmöglichkeit vorgestellt, die unter Erhaltung der dünnen Barrierschicht ($d = 1,04 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$) die Darstellung von CdS-Al₂O₃-Kompositen mit Schichtdicken im gewünschten Bereich von einem Mikrometer ermög-

licht. Die dünne Aluminiumoxidbarrierschicht muss in diesem Fall von den Ladungsträgern, wie es von vergleichbaren Anordnungen bekannt ist, durchtunnelt werden^{148,149}.

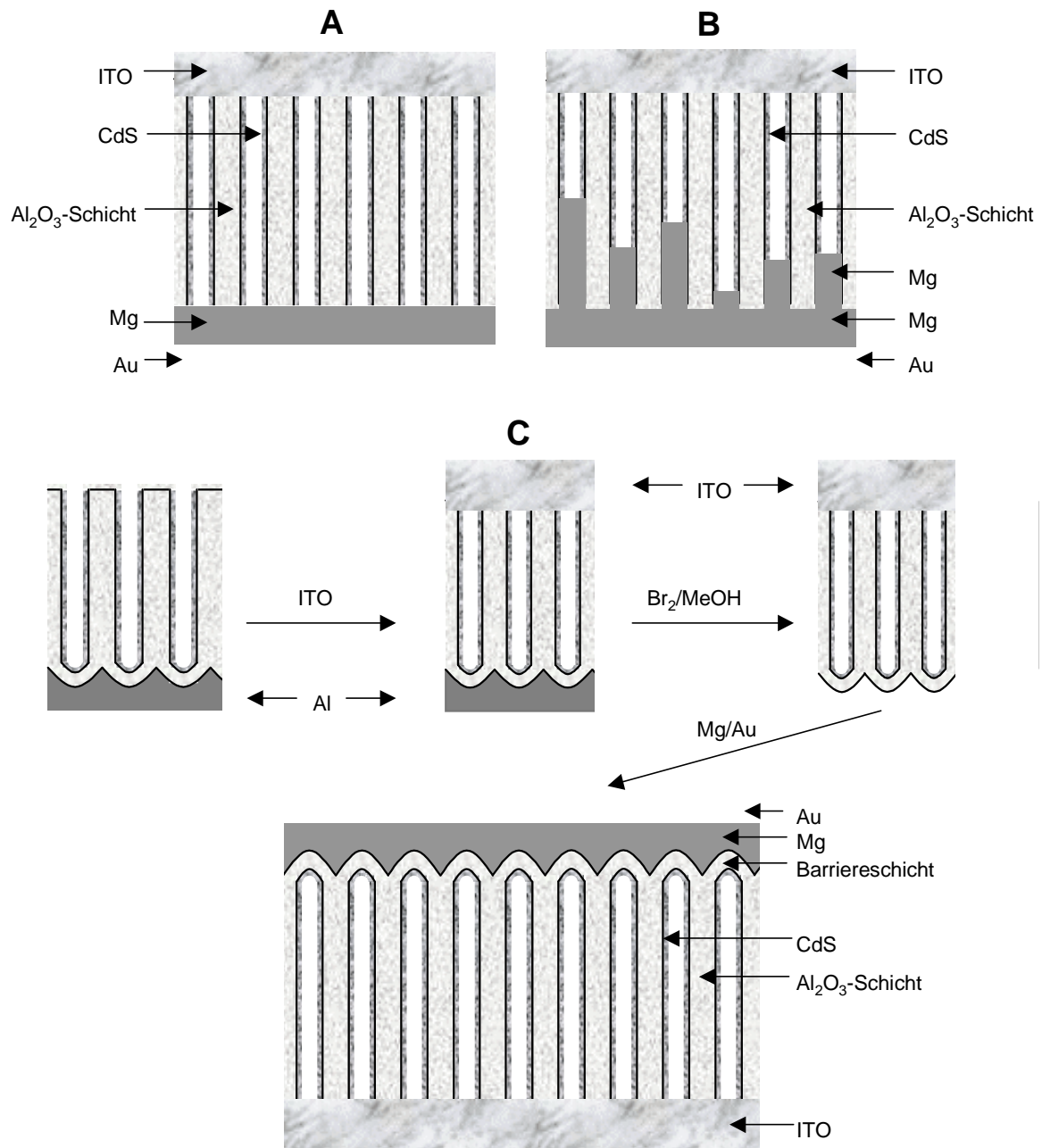


Abb. 3-68: Schematische Darstellung unterschiedlich kontaktierter CdS-Al₂O₃-Komposite.

Hierzu wurden einseitig, über einen Zeitraum zwischen 5 und 20 Minuten, anodisch oxidierte Aluminiumfolien ohne Entfernung des verbleibenden und das System stabilisierenden Aluminiumsubstratrestes mit CdS gefüllt. Nach Kontaktierung der offenporigen Oxidschicht wurde das durch die Beschichtung stabilisierte Komposit vom nicht oxidierten Aluminiumsubstrat befreit und mit der zweiten Kontaktelektrode beschichtet. Ein Ent-

fernen der Barrierschicht ist nicht möglich, da in diesem Fall die das Aluminiumoxid auflösende Chromsäure die CdS-Membranfüllung zerstören würde. Versuche, die Barrierschichtseite mit ITO zu beschichten, führten zur Zerstörung der Komposite, so dass die ITO-Schichten auf der offenporigen Kompositseite und die Mg-Elektrode auf der Barrierschichtseite aufgebracht werden musste.

CdS-gefüllte Aluminiumoxidmembranen konnten durch Hochfrequenzsputtern grundsätzlich nur unter Änderung der üblichen Prozessparameter zerstörungsfrei mit ITO beschichtet werden¹⁵⁰. Die Beschichtung musste ohne eine gleichzeitige Temperung des Substrates und unter elektrischer Isolation der Komposite gegenüber dem Probenhalter bei erhöhtem Sauerstofffluss erfolgen. Die 1-1,5 µm dicken ITO-Schichten wurden im Vakuum bei ca. 380 °C nachgetempert.

Obwohl die so erhaltenen ITO-Schichten im langwelligen Bereich ab 478 nm eine Lichtdurchlässigkeit von über 70 % aufweisen (Abb. 3-69), zeigen die ITO-beschichteten CdS-Al₂O₃-Komposite im Vergleich zu unbeschichteten Systemen deutlich verringerte Photolumineszenzintensitäten von unter 30 %. Dieser Intensitätsverlust ist auf die thermische Nachbehandlung der ITO-Schichten und der damit verbundenen thermischen Belastung der CdS-Membranfüllung zurückzuführen (vgl. Kap. 3.3.2.5, S. 71).

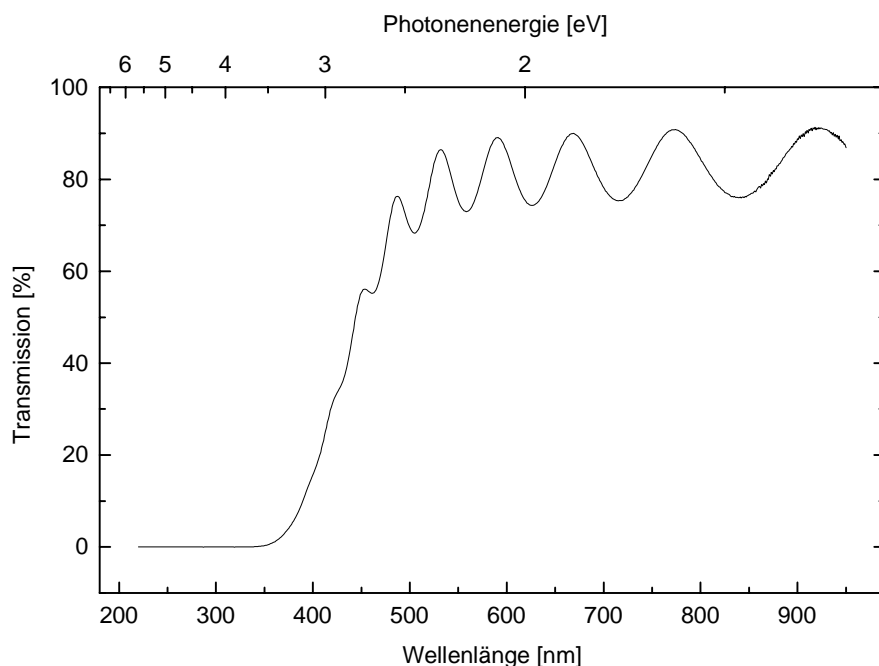


Abb. 3-69: Transmissionsspektrum einer auf Aluminiumoxidmembranen erzeugten ITO-Schicht¹⁵⁰.

3.7.2 Leitfähigkeitsuntersuchungen

CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen

Die Rekombination der injizierten Elektronen und Löcher ist für die Elektrolumineszenz von zentraler Bedeutung und setzt einen ausreichenden Transport der Ladungsträger durch die CdS-Membranfüllung voraus. Bei einer Porenwandbelegung mit Nanopartikeln beruht die elektronische Leitfähigkeit der Komposite auf einem Tunnelprozess der Elektronen zwischen benachbarten Teilchen⁵⁹. Dies erfordert eine homogene und dichte CdS-Porenwandbelegung, da es beim Auftreten von großen Lücken in der Membranfüllung nicht zu den erforderlichen Elektronensprüngen kommen kann.

Die Zahl der den elektrischen Widerstand erhöhenden Unterbrechungen in der CdS-Membranfüllung nimmt mit der Dicke der Aluminiumoxidmembranen zu. So kann durch eine geringe Matrixschichtdicke neben der Injektion (Kap. 3.7.1, S. 113) der Transport der Ladungsträger und somit das Zusammentreffen von Elektronen und Löchern erhöht werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten CdS- und Matrix-Darstellungsverfahren lassen jedoch nur die Herstellung von CdS-Al₂O₃-Nanokompositen mit Schichtdicken oberhalb von 8 µm zu.

EFM-Untersuchungen (electrical force microscopy) von CdS-gefüllten Aluminiumoxidmembranen ermöglichen durch die gleichzeitige Detektion der Topographie und der Kapazitätsänderung ($\partial C/\partial z$) eine Aussage über die elektrische Leitfähigkeit der Membranfüllung¹⁵¹. Dazu wurden Aluminiumoxidmembranen mit einer Schichtdicke von 8 µm im Ar-Ionenstrahl eine Stunde bei einer Strahlenergie von 4,5 keV in einem Winkel von 2° abgedünnt und von der Unterseite elektrisch kontaktiert. Die Messungen erfolgten durch Anlegen einer Wechselspannung (0,5 V) zwischen der Rasterspitzte und dem Membrankontakt.

In Abb. 3-70-A (S. 119) ist die Topographie- und in Abb. 3-70-B die Kapazitätsaufnahme einer im nasschemischen Fällungsverfahren durch Verwendung einer 20 %igen Cadmiumchloridlösung mit CdS-gefüllten 20 V-Membran zu sehen. Im Bereich der Membranporen ist eine deutlich erhöhte Kapazitätsänderung in Folge einer leitfähigen Membranfüllung zu erkennen¹⁵². Der Vergleich zu einer entsprechend präparierten, jedoch ungefüllten Membran in Abb. 3-71 (S. 119) verdeutlicht die auf die CdS-Membranfüllung zurückzuführende Leitfähigkeit im Bereich der Porenkanäle. Die ungefüllte Aluminiumoxidmembran zeigt im Porenbereich eine gegenüber dem Matrixmaterial geringere Leitfähig-

keit, wobei auf die unterschiedliche Skalierung in Abb. 3-70-B und Abb. 3-71-B hinzuweisen ist.

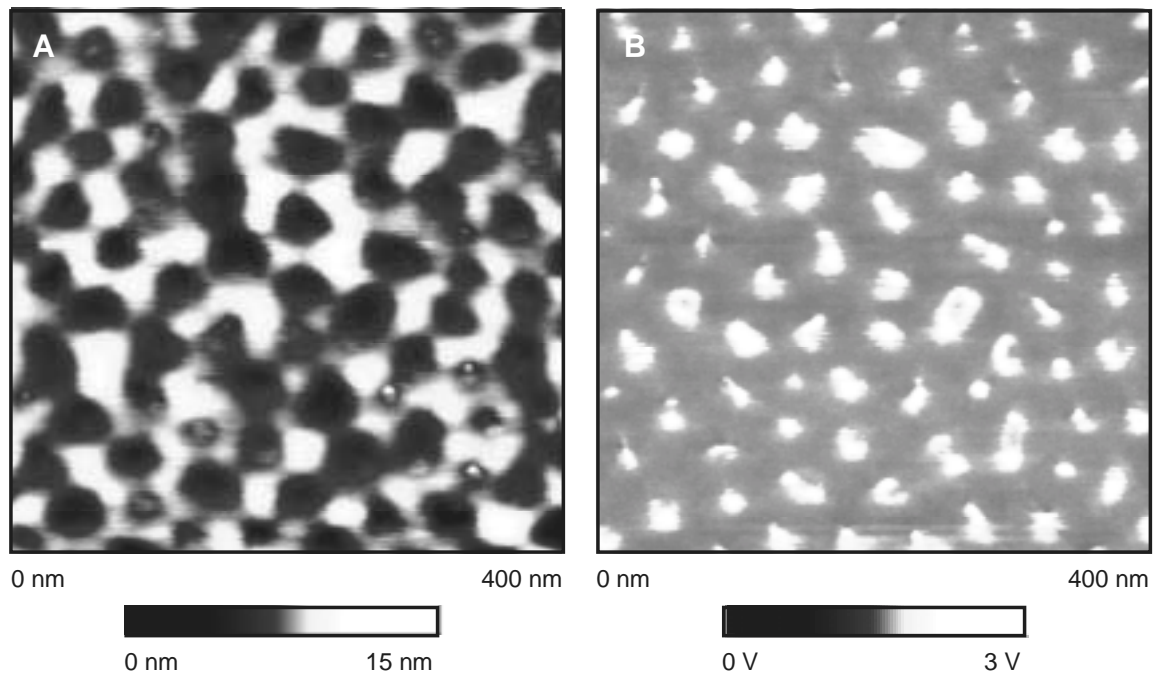


Abb. 3-70: Rasterkraftmikroskopische Topographie- (A) und Kapazitätsaufnahme (B) einer ionenstrahlgeätzten CdS-gefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembran.

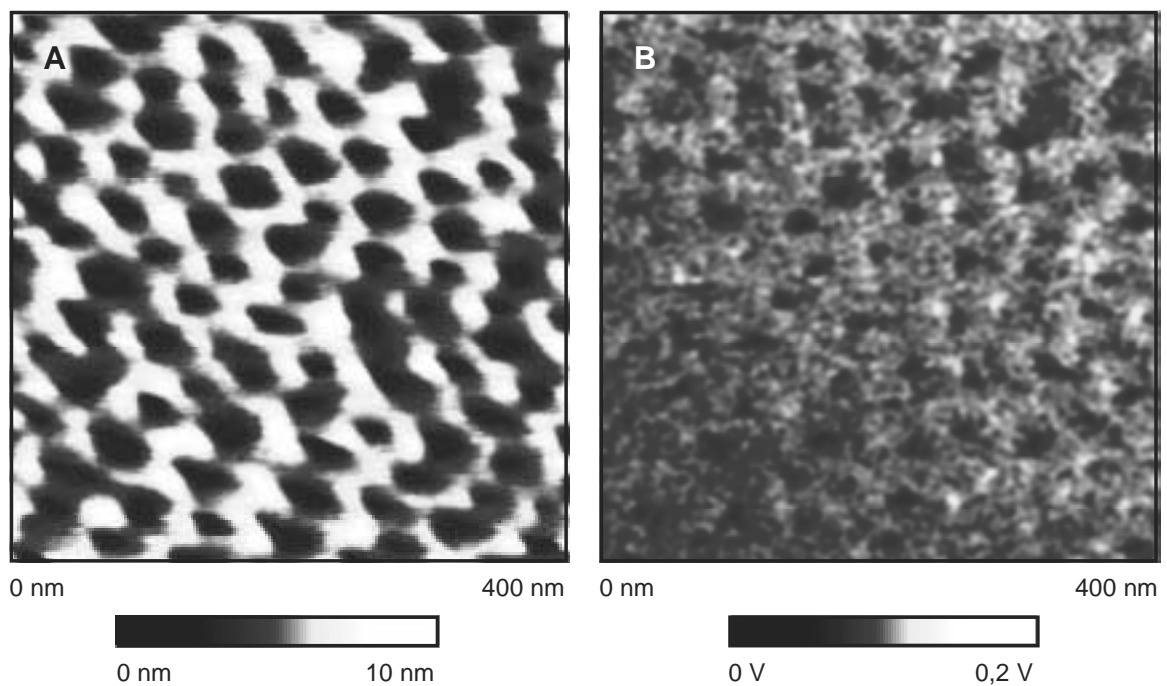


Abb. 3-71: Rasterkraftmikroskopische Topographie- (A) und Kapazitätsaufnahme (B) einer ionenstrahlgeätzten, ungefüllten 20 V-Aluminiumoxidmembran.

Die Gleichstromleitfähigkeit der mit ITO und Mg kontaktierten CdS-Al₂O₃-Nanokomposite wird exemplarisch durch die in Abb. 3-72 gezeigte Strom-Spannungs-Kennlinie wiedergegeben. Das durch thermische Precursorzersetzung dargestellte Anotop-Komposit ermöglicht bei einer elektrischen Kontaktfläche von 0,5 cm², einer Kompositschichtdicke von 58 µm und bei Spannungen von bis zu 50 V Stromstärken im dreistelligen Mikroamperebereich.

Ungefüllte poröse Aluminiumoxidmembranen zeigen dagegen wie kompakte Aluminiumoxidschichten eine auf Tunnelprozessen und im Oxid befindlichen Raumladungen beruhende deutlich geringere elektronische Leitfähigkeit, die bei Spannungen von unter 100 V lediglich Ströme im Picoamperebereich zulässt^{70,153,154}.

Die Asymmetrie der nichtlinearen I-U-Kennlinie beruht auf den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Kontaktelektroden ITO und Magnesium. Die bei der Ladungsträgerinjektion zu überwindenden Energiebarrieren sind bei der in Abb. 3-67 (S. 114) gezeigten anodischen Polung der ITO-Elektrode wesentlich geringer als bei einer kathodischen Polung. Letztere sollte daher keinen oder nur einen, wie in Abb. 3-72 ersichtlich ist, schwachen Strom zulassen. Mit abnehmender Komposit-Schichtdicke ist diese Asymmetrie der I-U-Kennlinien weniger ausgeprägt, wobei gleichzeitig der elektrische Widerstand der Komposite abnimmt.

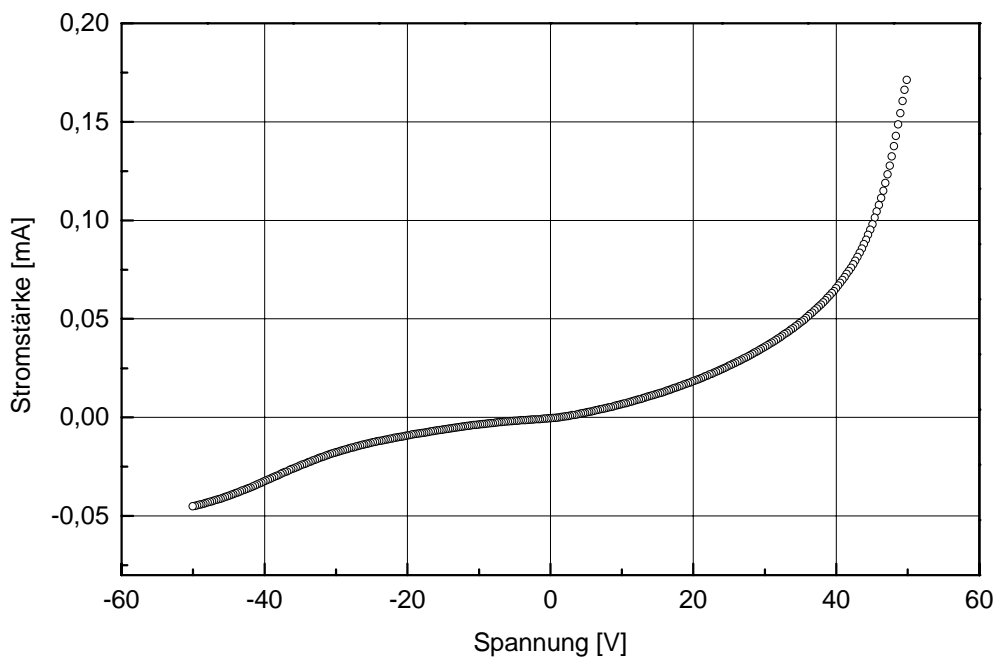


Abb. 3-72: Strom-Spannungs-Kennlinie eines mit ITO und Mg kontaktierten CdS-Al₂O₃-Komposits (Kontaktfläche 0,5 cm²).

Die durch nasschemische Fällungsreaktionen dargestellten CdS-Al₂O₃-Komposite zeigen gegenüber den durch Precursorzersetzung erzeugten Kompositen geringere Widerstände, so dass bei Gleichspannungen von 50 V Stromstärken im Milliamperebereich gemessen werden. Die partiell inhomogene partikelartige CdS-Porenwandbelegung von Kompositen, die durch eine H₂S-induzierte Precursorzersetzung dargestellt wurden, bedingt höhere elektrische Widerstände als die durch thermische Precursorzersetzung erhaltene schichtartige Porenwandbelegung.

Die unter Beibehaltung der Barrierschicht kontaktierten und besonders dünnen Nanokomposite besitzen mit Schichtdicken kleiner 8 µm nur eine geringe Spannungsfestigkeit. Gleichspannungen über 50 V führten teilweise zur Zerstörung der Systeme. Dagegen kann bei kontaktierten CdS-gefüllten Membranen mit Schichtdicken größer 30 µm und fehlender Barrierschicht eine Gleichspannungsfestigkeit bis zu 560 V festgestellt werden. Die im PVD-Verfahren mit Magnesium kontaktierten Systeme zeigen wider Erwartend geringere Widerstände als Membranen mit aufgedruckten Mg-Elektroden (Kap. 3.7.1, S. 113). Dieses kann auf eine Oxidation der aufgedruckten Elektroden zurückgeführt werden, die im Gegensatz zu den im PVD-Prozess aufgetragenen Elektroden vor der korrosionsschützenden Goldbeschichtung dem Luftsauerstoff ausgesetzt waren.

Abschließend ist zu sagen, dass die bei Gleichspannungen bis zu 100 V an gut leitenden CdS-Al₂O₃-Kompositen gemessenen Stromstärken um ca. zwei Zehnerpotenzen geringer sind als die Ströme von vergleichsweise kontaktierten 200-300 nm dicken CdS-Partikelschichten, die eine spannungsabhängige Elektrolumineszenz zeigen⁵⁹.

3.7.3 Elektrolumineszenzmessungen

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten kontaktierten CdS-Al₂O₃-Nanokomposite wurden hinsichtlich ihrer Elektrolumineszenzfähigkeit durch Anlegen von Gleichspannungen bis zu 560 V und Wechselspannungen bis zu 320 V untersucht. Systeme mit Schichtdicken unter 15 µm konnten jedoch nur mit Gleichspannungen bis ca. 120 V und Wechselspannungen bis ca. 200 V angeregt werden, da höhere Spannungen zur Zerstörung der Komposite führten. Mögliche Elektrolumineszenzerscheinungen wurden mit der Detektoreinheit des bereits für Photolumineszenzmessungen verwendeten Fluoreszenzspektrometers verfolgt.

Die Elektrolumineszenzmessungen erstreckten sich sowohl auf die für die unterschiedlichen direkten CdS-Darstellungsverfahren maximal photolumineszierenden Systeme, als auch auf schwach fluoreszierende Komposite, die eine kompakte CdS-Membranfüllung besitzen. In allen Fällen konnte keine Elektrolumineszenz beobachtet werden.

Die genaue Ursache für das Ausbleiben der Elektrolumineszenz zu benennen, ist aufgrund der außerordentlichen Komplexität der kontaktierten CdS-Al₂O₃-Nanokomposite nicht möglich. Es bleibt ungeklärt, ob eine ausreichende Zahl an Ladungsträgern durch Tunnelinjektion in die CdS-Membranfüllung eingebracht werden kann und ob die im Vergleich zu dicht gepackten CdS-Partikelschichten höheren elektrischen Widerstände der Komposite noch einen ausreichenden Transport der Ladungen zulassen. Inhomogene Porenwandbelegungen mit teilweise vollständiger Unterbrechung der CdS-Membranfüllung verhindern ebenso einen Ladungsträgertransport wie zu große Partikelabstände. Beide Störungen sind jedoch bei den hier dargestellten Kompositen nicht zu vermeiden. Der Versuch, die Injektion und den Transport von Ladungsträgern durch Verwendung ausgesprochen dünner Aluminiumoxidmembranen zu steigern, ist aus darstellungstechnischen Gründen auf Membranen mit Schichtdicken von 8 µm beschränkt. Weiterhin ist fraglich, ob sich genügend injizierte Elektronen und Löcher begegnen, bevor sie auf die Gegenelektrode treffen. Dabei nimmt die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit abnehmender Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger zu. Sollte jedoch auch die Rekombination der Ladungsträger hinreichend erfolgen, kann es durch Wechselwirkung mit der umgebenden Materie immer noch zu einem unerwünschten strahlungslosen Prozess kommen.

Auch die thermische Belastung der Komposite als Folge der ITO-Beschichtung, die bereits zu einer drastischen Verringerung des Photolumineszenzvermögens führt, kann für das Ausbleiben der Elektrolumineszenz mitverantwortlich sein.

Im Unterschied zu elektrolumineszierenden Schichten von monodispersen CdS-Partikeln zeigen die hier dargestellten Komposite eine schichtartige oder partikelartige CdS-Porenwandbelegung mit einer ausgesprochen breiten Größenverteilung der Teilchen. Dies kann ebenso die Ursache für die mangelnde Elektrolumineszenzfähigkeit der Systeme sein wie die Tatsache, dass eine großflächige direkte Kontaktierung der gesamten CdS-Membranfüllung nicht möglich ist. Im Gegensatz zu literaturbekannten elektrolumineszierenden Partikelschicht-Systemen besteht bei den CdS-Al₂O₃-Nanokompositen nur im Bereich der Porenöffnung ein direkter elektrischer Kontakt zu einem Bruchteil der eingebrachten CdS-Teilchen^{59,138,139,140}.

4 Experimenteller Teil

4.1 Liste der verwendeten Geräte

Für die analytischen Untersuchungen und spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte benutzt:

| | |
|-----------------------------------|---|
| Fluoreszenzspektrometer: | J&M Tidas 3095 |
| UV-VIS-Spektrometer: | Cary 1 Bio-Rad |
| Ionenstrahlätzgerät: | Gatan PIPS Model 691 |
| Mikrotom: | Leica Ultracut UCT |
| Transmissionselektronenmikroskop: | Philips CM 200 FEG Super Twin Linse (200 kV) |
| Rasterkraftmikroskop: | Digital Instruments, Nanoscope IIIa (Tapping-Mode) |
| Digital Source Meter: | Keithley 2400 |
| Hochspannungsnetzteil: | Knürr-Heinzinger PNC 3500-200 |
| Metallbedampfungsanlage: | Emitech K 950 |
| Schmelzpunktbestimmungsapparatur: | Electrothermal Melting Point Apparatus |
| Röhrenofen: | Eurotherm mit Regler 902 |
| NMR-Spektrometer: | Bruker DPX 300 |

4.2 Beschreibung der Experimente

4.2.1 Herstellung der Aluminiumoxidmembranen^{70,76}

Die Darstellung der Aluminiumoxidmembranen erfolgt durch anodische Oxidation von Aluminiumsubstraten, die bei der Verwendung von Aluminiumblechen (Materialstärke > 1 mm) eine Reinheit von 99,5 % bzw. 99,999 % und beim Einsatz von Aluminiumfolien (Materialstärke: 25 µm) eine Reinheit von 99,8 % aufweisen.

4.2.1.1 Oberflächenbehandlung der Aluminiumsubstrate

Zur Entfernung organischer und oxidischer Verunreinigungen auf der Oberfläche der Substrate werden diese für 15 Minuten einer auf 70-75 °C erwärmten Chromsäure ausgesetzt, die man durch Lösen von 24 g Kaliumdichromat in 100 g 50 %iger Phosphorsäure und anschließendem Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 500 mL erhält. Die vorgereinigten Aluminiumsubstrate werden bei 70-80 °C in einer Lösung aus 700 mL 96 %iger Schwefelsäure und 1100 mL 85 %iger Phosphorsäure bei einer Spannung von 15 V unter Verwendung einer Bleigegenelektrode elektropoliert. Dabei beträgt die Elektropolierdauer der Aluminiumfolien ca. 45 s und die der Bleche ca. 180 s. Die Substrate sind unmittelbar im Anschluß an den Elektropolierprozess mit heißem Wasser zu spülen und erneut für 15 Minuten der auf 70-75 °C erhitzten Chromsäurelösung auszusetzen.

4.2.1.2 Anodische Oxidation von Aluminium

Die anodische Oxidation der vorbehandelten Aluminiumsubstrate erfolgt bei 0 °C in einem von der Anodisierspannung abhängigen Elektrolyten (Tab. 4-1). Eine Bleiplatte fungiert dabei als Gegenelektrode.

Tab. 4-1: Anodisierparameter zur Aluminiumoxidmembranherstellung.

| Anodisierspannung | Elektrolyt |
|-------------------|--------------------|
| 15-25 V | 10 % Schwefelsäure |
| 30-40 V | 4 % Oxalsäure |
| 60 V | 1 % Oxalsäure |
| 80 V | 0,5 % Oxalsäure |

Bei Anodisierspannungen oberhalb der Elektropolierspannung von 15 V ist das Substrat zunächst 30 Minuten bei der gewünschten Spannung zu anodisieren und anschließend für 30 Minuten in die unter Kap. 4.2.1.1 beschriebene, auf 70-75 °C erhitzte Chromsäurelösung zu überführen. Dabei wird die anodisch gebildete Oxidschicht aufgelöst, so dass eine hochgereinigte Substratoberfläche mit einer der Anodisierspannung entsprechenden vorgelbildeten Porengeometrie vorliegt. Diese Aluminiumsubstrate werden dann zur Erzeugung der Membranen bei der Voranodisierungsspannung elektrochemisch oxidiert. Um im Bereich der Elektroden während des Prozesses Temperatur- und Konzentrationsänderungen zu vermeiden, ist auf eine intensive Durchmischung des Elektrolyten zu achten.

In Abb. 4-1 sind die verwendeten Apparaturen zur beidseitigen Oxidation von Aluminiumblechen und zur einseitigen Oxidation von Aluminiumfolien skizziert.

Bei der beidseitigen Oxidation von Aluminiumblechen ist zum Ablösen der Membran gegen Ende der Anodisierzeit eine Reduzierung der Spannung in 5 %-Stufen erforderlich. Die einzelnen Spannungsreduzierungen erfolgen, sobald die Stromstärke 75 % ihres Ausgangsniveaus erreicht hat. Ab einer Spannung von 6 V wird diese in 0,3 V-Schritten reduziert. Das sich somit im Bereich der Aluminium/Aluminiumoxid-Grenzfläche gebildete Netzwerk verzweigter Poren ist für Schwefelsäure (20 %) so durchlässig, dass es an der Grenzfläche zur membranablösenden Wasserstoffentwicklung kommt.

Bei den einseitig oxidierten Aluminiumfolien wird die Membran durch vollständige Oxidation und Auflösen des nach der anodischen Oxidation verbleibenden Aluminiums isoliert. Zu diesem Zweck wird ausschließlich die nicht oxidierte Substratseite mit 20 %iger Phosphorsäure innerhalb von 10 min aktiviert und das Aluminium mittels 10 %iger, methanolischer Bromlösung oxidativ aufgelöst.

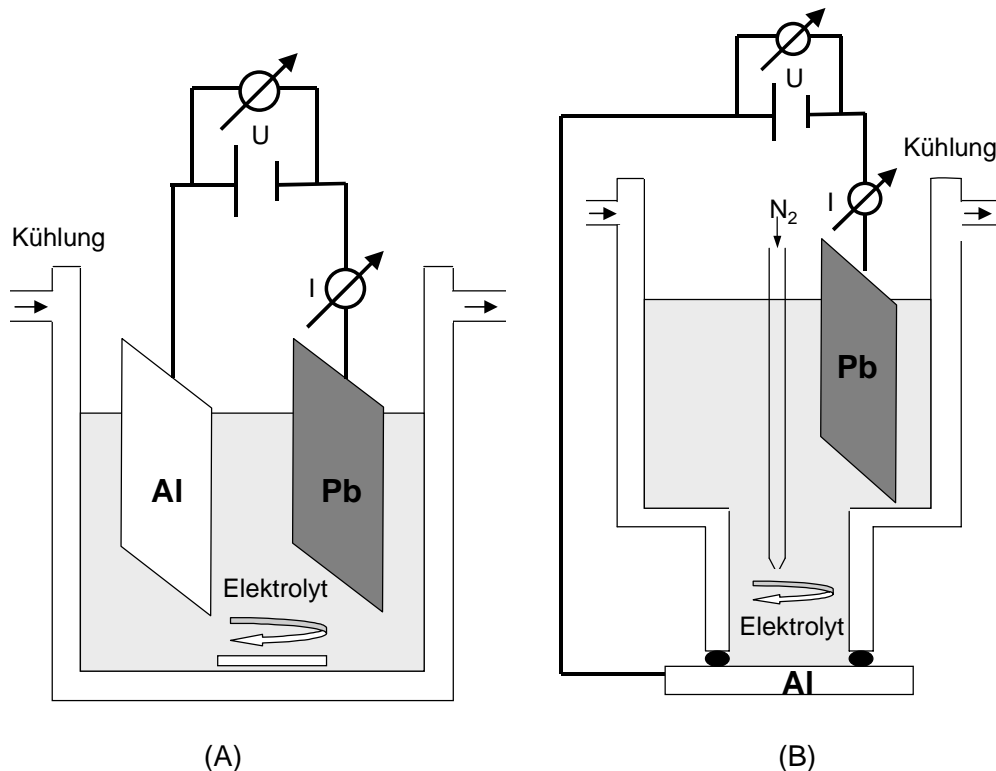


Abb. 4-1: Schematischer Aufbau der zum Anodisieren der Aluminiumbleche (A) und Aluminiumfolien (B) verwendeten Apparaturen^{70,76}.

Zusätzlich zu den dargestellten 15 V- bis 80 V-Aluminiumoxidmembranen finden die kommerziell erhältlichen Anotop- (Fa. Merck) bzw. Anodisc-Membranfilter (Fa. Whatman) als Aluminiumoxidmatrix Verwendung. Sie weisen einen Porendurchmesser von 200 nm und eine Schichtdicke von 58 µm auf.

4.2.1.3 Auflösen der Barrierschicht

Das Entfernen der Barrierschicht erfolgt bei Raumtemperatur durch chemisches Ätzen mittels Chromsäure. Diese erhält man durch Lösen von 24 g Kaliumdichromat in 100 g 50 %iger Phosphorsäure und anschließendem Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 500 mL. Es ist ausschließlich die Membranunterseite der Säure auszusetzen. Dazu wird auf die Barrierschicht ein mit einem O-Ring abgedichtetes und mit Chromsäure zu befüllendes Glasrohr aufgesetzt. Die Ätzdauer richtet sich nach der von der Anodisierspannung abhängigen Barrierschichtdicke und beträgt für 15 V-, 40 V- und 60 V-Membranen 20, 75 und 90 Minuten.

4.2.1.4 Thermische Nachbehandlung von Aluminiumoxidmembranen

Zur Temperung ungefüllter und CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen sind diese in einen inertisierten Röhrenofen mit elektronischer Temperatursteuerung zu überführen. Die Membranen werden 20 Minuten unter permanentem Stickstoffstrom bei der gewünschten Temperatur erhitzt.

4.2.2 Darstellung von CdS-Al₂O₃-Kompositen im nasschemischen Verfahren

Beidseitig offenporige Aluminiumoxidmembranen werden durch Vakuuminduktion mit der gewünschten wässrigen Cadmiumlösung gefüllt. Dazu wird die Membran in die Lösung eingebracht und der Reaktionskolben solange evakuiert, bis sich an der Membranoberfläche keine Luftblasen mehr bilden. Der Reaktionskolben wird anschließend für die gewünschte Füllungsdauer unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Nach dem Entnehmen der Membran aus dem Kolben wird ihre Oberfläche von überstehender Cadmiumlösung befreit. Daran anschließend wird die gefüllte Membran einer Schwefelwasserstoffgasatmosphäre ausgesetzt, wobei es zur Fällung von Cadmiumsulfid kommt.

Die CdS-gefüllte Aluminiumoxidmembran wird mit Wasser gespült und im Vakuum getrocknet. Hierbei werden die während der Fällungsreaktion gebildeten Säuren entfernt.

Es wurden hauptsächlich die in Tab. 4-2 aufgeführten Reaktionsparameter variiert:

Tab. 4-2: Nasschemische CdS-Al₂O₃-Komposit-Darstellungsparameter.

| Reaktionsparameter | Varianz |
|------------------------------|--|
| Aluminiumoxidmembran | 15 V-, 20 V-, 25 V-, 40 V-, 60 V-, 70 V-, 80 V-, Anotop-Membran |
| Cadmiumlösung | CdCl ₂ (5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 54 %; 0,6 mol/L) CdSO ₄ (0,6 mol/L) Cd(CH ₃ CO ₂) ₂ (0,6 mol/L) |
| Membranfüllungszeit | 1 – 60 min |
| H ₂ S-Kontaktzeit | 5 – 2400 s |

4.2.3 Mangan- und Zinkatomeinbau in nasschemisch erzeugten CdS-Al₂O₃-Kompositen

Zur Mn-Dotierung der CdS-Membranfüllungen sowie zur Erzeugung von Cd_yZn_{1-y}S-Füllungen wird die nasschemische CdS-Fällungsreaktion in Gegenwart von Mangan(II)- bzw. Zink(II)chlorid durchgeführt. Die Salze werden vor der Membranfüllung der Cadmiumchloridlösung zugesetzt. Folgende Nanokomposite wurden dargestellt:

Tab. 4-3: Dargestellte CdS(Mn)- und Cd_yZn_{1-y}S-Al₂O₃-Komposite.

| | | |
|------------|----------------------------|--|
| Mn-Einbau: | Aluminiumoxidmembran: | 20 V, 70 V |
| | CdCl ₂ -Lösung: | 54 % |
| | MnCl ₂ -Zusatz: | 0,1 At.-%, 1 At.-%, 3 At.-%, 5 At.-%, 10 At.-% |
| Zn-Einbau: | Aluminiumoxidmembran: | 20 V, 40 V, 60 V, 70 V |
| | CdCl ₂ -Lösung: | 1,2 mol/L |
| | ZnCl ₂ -Zusatz: | Cd/Zn: 10:1, 5:1, 3:1, 1:1 |
| | ZnCl ₂ -Lösung: | 1,2 mol/L |
| | CdCl ₂ -Zusatz: | Cd/Zn: 1:3, 1:5, 1:10 |

4.2.4 Cadmiumsulfid-Single-Source-Precursoren

4.2.4.1 Darstellung von Dithioacetato(N,N,N,N-tetramethylethyldiamino)-cadmium(II)¹²³, $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$

Zur Darstellung von Dithioacetato(N,N,N,N-tetramethylethyldiamino)cadmium(II) wurden sämtliche Arbeiten unter Anwendung der Schlenk- und Kanülentechnik in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Das verwendete Lösemittel Toluol wurde über Natrium absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 10,0 g (58 mmol) Cadmiumcarbonat und 6,8 g (58 mmol) N,N,N,N-Tetramethylethyldiamin in 250 mL Toluol vorgelegt. Unter intensivem Rühren werden innerhalb von 30 min 8,8 g (116 mmol) Thioessigsäure zu der auf 50 °C erwärmten Suspension hinzutropft. Während des Zutropfens kommt es zur Kohlendioxidentwicklung. Man lässt das gelbe Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 70 °C nachreagieren. Anschließend wird der aus Zersetzungsprodukten bestehende Niederschlag schnell von der noch heißen Lösung abfiltriert. Während das Filtrat auf Raumtemperatur abkühlt, beginnt die Zielverbindung auszufallen. Die Kristallisation wird über Nacht bei -20 °C vervollständigt. Man erhält das gewünschte Produkt nach erneuter Filtration und Trocknen im Hochvakuum in Form hellgelber Nadeln.

Ausbeute: 12,4 g (33 mmol) 57 %

Literatur: 45 %

Zersetzungspunkt: 151 °C

Tab. 4-4: Elementaranalyse von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$.

| | | | | |
|---|------|-----|-----|------------------|
| Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cd}$ | | | | M = 378,84 g/mol |
| Element: | C | H | N | S |
| ber. Gehalt [%] | 31,7 | 5,8 | 7,4 | 16,9 |
| gem. Gehalt [%] | 31,9 | 5,9 | 7,3 | 17,1 |

Tab. 4-5: ^1H - und $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR-Daten von $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ in C_6D_6 .

| Kern | Zuordnung | δ [ppm] |
|-----------------|--|----------------|
| ^1H | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 1,82 s |
| | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 2,04 s |
| | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 2,44 s |
| ^{13}C | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 34,59 |
| | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 46,25 |
| | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 56,60 |
| | $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ | 211,23 |

4.2.4.2 Darstellung von Bis(2-mercaptopyridinato)cadmium(II)¹²⁷, $\text{Cd}(\text{pyS})_2$

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter wird eine Lösung von 5,8 g (22 mmol) Cadmiumacetat-Dihydrat in 100 mL Wasser vorgelegt. Unter intensivem Rühren wird eine Lösung von 4,9 g (44 mmol) 2-Mercaptopyridin in 200 mL Ethanol innerhalb einer 1 Stunde zugegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser sowie anschließend mit Ethanol gewaschen. Nach Umkristallisieren in Pyridin erhält man die Zielverbindung als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 5,6 g (17 mmol) 77 %

Literatur: 86 %

Zersetzungspunkt: 312 °C

Tab. 4-6: Elementaranalyse von $\text{Cd}(\text{pyS})_2$.

| | | | | | |
|--|------|-----|-----|------|----------------------------|
| Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Cd}$ | | | | | $M = 332,73 \text{ g/mol}$ |
| Element: | C | H | N | S | |
| ber. Gehalt [%] | 36,1 | 2,4 | 8,4 | 19,3 | |
| gem. Gehalt [%] | 35,9 | 2,4 | 8,1 | 19,1 | |

4.2.4.3 Darstellung von Bis(2-mercaptobenzothiazolato)cadmium(II)¹²⁷, $\text{Cd}(\text{MBZ})_2$

Die Synthese erfolgt analog zu der Darstellung von Bis(2-mercaptopyridinato)cadmium(II) in Kap. 4.2.4.2. Das Rohprodukt wird in Dimethylformamid umkristallisiert.

Einwaage:

Cadmiumacetat-Dihydrat: 5,6 g (21 mmol)

2-Mercaptobenzothiazol: 7,1 g (42 mmol)

Ausbeute: 6,1 g (14 mmol) 67 %

Zersetzungspunkt: 292 °C

Tab. 4-7: Elementaranalyse von $\text{Cd}(\text{MBZ})_2$.

| | | | | |
|--|------|-----|-----|------------------|
| Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4\text{Cd}$ | | | | M = 444,91 g/mol |
| Element: | C | H | N | S |
| ber. Gehalt [%] | 37,8 | 1,8 | 6,3 | 28,8 |
| gem. Gehalt [%] | 37,7 | 1,9 | 6,2 | 28,8 |

4.2.4.4 Darstellung von Bis(diethyldithiocarbamato)cadmium(II)¹²⁷, $\text{Cd}(\text{DTC})_2$

5,2 g (26 mmol) Cadmiumchlorid-Monohydrat werden in einem 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter in 150 mL Wasser gelöst. Zu dieser Vorlage wird eine Lösung von 11,7 g (52 mmol) Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat in 200 mL Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde zugetropft. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert. Nach Umkristallisation in Chloroform erhält man die Zielverbindung als farblosen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 5,3 g (13 mmol) 50 %

Zersetzungspunkt: 252 °C

Tab. 4-8: Elementaranalyse von $\text{Cd}(\text{DTC})_2$.

| | | | | |
|---|------|-----|-----|------------------|
| Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cd}$ | | | | M = 408,96 g/mol |
| Element: | C | H | N | S |
| ber. Gehalt [%] | 29,4 | 4,9 | 6,9 | 31,4 |
| gem. Gehalt [%] | 29,1 | 4,8 | 6,7 | 31,1 |

4.2.5 Darstellung von CdS-Al₂O₃-Kompositen unter Verwendung von Single-Source-Precursoren

Durch Vakuuminduktion werden beidseitig offenporige Aluminiumoxidmembranen mit der gewünschten Lösung von Cd(pyS)₂, Cd(MBZ)₂ oder Cd(SOCCH₃)₂TMEDA gefüllt. Dabei beträgt die Membranfülldauer 20 Minuten. Die Matrixfüllung mit der Verbindung Cd(DTC)₂ erfolgt unter Rückfluss der Precursorlösung innerhalb von 1 Stunde. Durch eine anschließende Zersetzung der Precursoren kommt es in den Membranporen zur CdS-Bildung. Die Zersetzung der Precursoren wird entweder thermisch im Vakuum oder durch eine Schwefelwasserstoffreaktion induziert. Die übrigen Zersetzungsprodukte werden im Vakuum während (Pyrolyse) bzw. nach (H₂S-Reaktion) der CdS-Bildung aus dem Komposit entfernt. Abschließend werden die mit CdS gefüllten Membranen mit dem geeigneten Lösemittel des Precursors gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. In Tab. 4-9 sind die wichtigsten Darstellungsparameter zusammengefasst.

Tab. 4-9: CdS-Al₂O₃-Komposit-Darstellungsparameter in Abhängigkeit vom Precursor.

| Precursor | Löse- mittel | c (max) [mol/L] | Aluminiumoxid- membran | Zersetzung (thermisch/H ₂ S-Rkt.) |
|--|---------------------------------|--------------------|--|--|
| Cd(DTC) ₂ | CH ₂ Cl ₂ | 0,09 | Anotop | 100-500 °C, 5-30 min/ H ₂ S 3-30 min |
| Cd(MBZ) ₂ | DMF | 0,02 | Anotop | 100-500 °C, 5-30 min/ H ₂ S 3-30 min |
| Cd(pyS) ₂ | Pyridin | 0,09 | Anotop | 100-500 °C, 5-30 min/ H ₂ S 3-30 min |
| Cd(SOCCH ₃) ₂ TMEDA | CH ₂ Cl ₂ | 0,52 | 15 V-, 20 V-, 40 V-, 60 V-, 80 V- Anotop-Membran | 125 °C, 5 min/ H ₂ S 3 min |

4.2.6 Dotierungsreagenzien

Im Gegensatz zu dem kommerziell erhältlichen Mn₂(CO)₁₀ (Fa. Aldrich) waren die Cu- und Ag-Dotierungsreagenzien zu synthetisieren. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte unter Anwendung der Schlenk- und Kanülentechnik in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff). Die verwendeten Lösemittel wurden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

4.2.6.1 Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanonato)kupfer(I), Cu(COD)hfacac¹³³

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 2,0 g (14 mmol) Kupfer(I)oxid in 100 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit 3,4 mL (28 mmol) 1,5-Cyclooctadien versetzt. Zu der Suspension wird eine Lösung von 5,8 g (28 mmol) Hexafluoracetylaceton in 50 mL Tetrahydrofuran innerhalb von 30 Minuten hinzuge tropft. Das rote Kupfer(I)oxid löst sich dabei unter Bildung einer gelben Lösung. Der verbleibende Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird in Hexan umkristallisiert, so dass man einen intensiv gelb gefärbten, kristallinen Feststoff erhält.

Ausbeute: 5,7 g (15 mmol) 54 %

Schmelzpunkt: 102 °C

Zersetzungspunkt: 107 °C

Tab. 4-10: Elementaranalyse von Cu(COD)hfacac.

| Summenformel: C ₁₃ H ₁₃ F ₆ O ₂ Cu; M = 378,78 g/mol | | |
|--|------|-----|
| Element: | C | H |
| ber. Gehalt [%] | 41,2 | 3,4 |
| gem. Gehalt [%] | 41,3 | 3,5 |

Tab. 4-11: ¹H- und {¹H}-¹³C-NMR-Daten von Cu(COD)hfacac in CDCl₃.

| Kern | Zuordnung | δ [ppm] |
|-----------------|--|-----------|
| ¹ H | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 2,36 t |
| | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 5,55 qi |
| | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 5,92 s |
| ¹³ C | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 28,15 s |
| | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 115,48 s |
| | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 117,72 qa |
| | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 177,39 qa |
| | Cu(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 88,68 s |

4.2.6.2 Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanonato)silber(I), Ag(COD)hfacac¹³³

2,3 g (10 mmol) Silber(I)oxid werden in einem 250 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter in 75 mL Toluol vorgelegt. Die Suspension wird mit 2,2 g (20 mmol) 1,5-Cyclooctadien versetzt. Unter intensivem Rühren wird zu der Suspension eine Lösung von 4,1 g (20 mmol) Hexafluoracetylaceton in 50 mL Toluol innerhalb von 30 Minuten hinzugegeben. Dabei löst sich das schwarze Silber(I)oxid unter Bildung einer farblosen Lösung. Verbleibende Rückstände werden abfiltriert. Anschließend wird das Lösemittel abkonzentriert und das erhaltene Rohprodukt in Hexan umkristallisiert. Man erhält die Zielverbindung als farblosen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 4,6 g (11 mmol) 55 %

Schmelzpunkt: 121 °C

Zersetzungspunkt: 126 °C

Tab. 4-12: Elementaranalyse von Ag(COD)hfacac.

| Summenformel: C ₁₃ H ₁₃ F ₆ O ₂ Ag; M = 423,10 g/mol | | |
|--|------|-----|
| Element: | C | H |
| ber. Gehalt [%] | 36,9 | 3,1 |
| gem. Gehalt [%] | 36,7 | 3,1 |

Tab. 4-13: ¹H- und {¹H}-¹³C-NMR-Daten von Ag(COD)hfacac in CDCl₃.

| Kern | Zuordnung | δ [ppm] |
|-----------------|--|-----------|
| ¹ H | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 2,51 t |
| | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 6,06 qi |
| | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 5,78 s |
| ¹³ C | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 28,17 s |
| | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 124,59 s |
| | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 117,63 qa |
| | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 177,49 qa |
| | Ag(CH(CO) ₂ (CF ₃) ₂)((CH) ₄ (CH ₂) ₄) | 87,21 s |

4.2.7 Dotierung CdS-gefüllter Aluminiumoxidmembranen durch Precursorzersetzung

Die Dotierung CdS-gefüllter Membranen, die durch Zersetzung des Precursors $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ dargestellt werden, erfolgt vor der CdS-Bildung durch den Zusatz von $\text{Cu}(\text{COD})\text{hfacac}$, $\text{Ag}(\text{COD})\text{hfacac}$ oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zu der 0,5 molaren Lösung des CdS-Precursors in Dichlormethan. Die Aluminiumoxidmembranen werden mit den dotierten Lösungen gefüllt und die gewünschten Komposite entsprechend Kap. 4.2.5 (S. 131) dargestellt.

Tab. 4-14 gibt einen Überblick über die Konzentrationen der verwendeten dotierten Precursorklösungen.

Tab. 4-14: Konzentrationen der dotierten Precursorklösungen.

| Dotierungsreagenz | c ($\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$) [mol/L] | Aktivatoranteil [At.-%] |
|--------------------------------------|--|---|
| $\text{Cu}(\text{COD})\text{hfacac}$ | 0,5 | 1; 0,1; 10^{-3} |
| $\text{Ag}(\text{COD})\text{hfacac}$ | 0,5 | 10; 5; 1; 0,1; 10^{-3} |
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ | 0,5 | 7,5; 2,5; 1; 0,1; 10^{-3} ; 10^{-5} |

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Verfahren zur direkten Darstellung des II-VI-Verbindungshalbleiters Cadmiumsulfid in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen entwickelt. Dies erfolgte vor dem Hintergrund einer optoelektronischen Anwendung mit der Zielsetzung, photolumineszenzfähige CdS-Al₂O₃-Nanokomposite zu erzeugen.

Die durch anodische Oxidation von Aluminium in polyprotischen Säuren zugänglichen porösen Aluminiumoxidmembranen eignen sich wegen ihrer großen inneren Oberfläche und ihrer optischen Transparenz im sichtbaren Bereich als Träger für lichtemittierende Materialien. Zudem zeichnen sie sich durch eine experimentell einstellbare Schichtdicke, eine parallele Porenanordnung mit spannungsabhängigen Porendurchmessern zwischen 5 und 250 nm sowie durch ihre größen- und formunabhängige Verfügbarkeit als Matrix- und Templatmaterial aus.

Die Verwendung von Aluminiumoxidmembranen als Matrixmaterial in photo- und elektrolumineszierenden Systemen erfordert die Darstellung von Membranen mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern sowie das Vorliegen einer beidseitig offenen Porenstruktur. Der bekannte Darstellungsprozess wurde daher umfassend erweitert und optimiert.

So konnte die störende Belegung der Membranoberflächen mit partiell porenverdeckenden, gelartigen Aluminiumhydroxidschichten auf das Elektropolieren der Aluminiumsubstrate zurückgeführt werden und durch eine zusätzliche Oberflächenbehandlung der Substrate unterbunden werden. Zudem gelang es, die Ursache für die nach dem bisherigen Verfahren im Bereich der Membranoberfläche zu beobachtende Verkleinerung der Poren zu finden. Diese ist in einer schichtartigen Überlagerung der von der Anodisierspannung in ihrer Porengeometrie bestimmten porösen Basisschicht mit einer zweiten, von der Elektropolierspannung abhängigen porösen Schicht begründet. Durch vollständiges Auflösen des sich auf dem Aluminiumsubstrat befindlichen porösen Zweischichtsystems und erneutes Anodisieren des verbleibenden Substrats unter Beibehaltung der ursprünglichen Anodisierspannung können poröse Aluminiumoxidmembranen ohne eine Porenverkleinerung im Bereich der Oberfläche erhalten werden. Weiterhin wurden zur Realisierung der geforderten beidseitig offenporigen Membranstruktur Möglichkeiten zur Entfernung der sich an die poröse Oxidschicht anschließenden kompakten Barrierschicht untersucht und gefunden. Dabei war eine homogene Entfernung der Barrierschicht ohne Beschädigung der porösen

Aluminiumoxidschicht durch die systematische Ermittlung der membranspezifischen Ätz-dauern möglich.

Sowohl durch in porösen Aluminiumoxidmembranen erfolgende CdS-Fällungsreaktionen als auch durch Zersetzung von CdS-Single-Source-Precursoren war es möglich, photolumineszente CdS-Al₂O₃-Nanokomposite zu erzeugen, deren Emission nicht von der membranspezifischen Eigenlumineszenz der Matrix sondern von der CdS-Membranfüllung dominiert wird.

Bereits ungefüllte Aluminiumoxidmembranen weisen eine von der Anodisierspannung und dem verwendeten Elektrolyten sowie der thermischen Nachbehandlung abhängige Eigenlumineszenz auf. Während in Schwefelsäure dargestellte Membranen erst nach einer thermischen Behandlung fluoreszieren, zeigen in Oxalsäure hergestellte oxidische Matrices bereits im ungetemperten Zustand eine mit der Anodisierspannung an Intensität zunehmende Photolumineszenz zwischen 445 und 452 nm. Die auf dem Einbau von Oxalationen während der anodischen Oxidation beruhende Lumineszenz erreicht durch eine Temperung bei 400 °C ihre maximale Intensität. Ab einer thermischen Behandlung von 750 °C verlieren die Membranen durch Zersetzung ihrer komplexartigen Lumineszenzzentren jegliche Eigenlumineszenz. Diese wird auch mit zunehmender Belegung der Membranporenwände mit CdS verringert bzw. gelöscht.

In nasschemischen CdS-Fällungsverfahren wurden die mit verschiedenen Cadmiumsalzen belegten Membranporenwände einer Schwefelwasserstoffgasatmosphäre ausgesetzt. Dabei führt die H₂S-Fällung von Cadmiumchlorid zu Systemen mit einer ausgeprägten Fluoreszenzfähigkeit. Diese zeigen neben einer intensitätsarmen und auf Band-Band-Rekombinationen zurückzuführenden excitonischen Fluoreszenz um 470 nm eine ausgeprägte und für CdS-Partikel charakteristische orange Haftstellen-Lumineszenz zwischen 613 und 755 nm. Sowohl die Effizienz als auch die spektrale Lage dieser breiten O-Lumineszenz ist von Matrix- und Fällungsparametern abhängig.

So erfahren neben den excitonischen auch die orangen Lumineszenzmaxima genauso wie die Absorptionskanten durch Wiederholung der Membranfüllung eine langwellige Verschiebung, die infolge des Größenquantisierungseffektes auf einer Zunahme der CdS-Partikelgröße beruht. Während die Intensität der O-Lumineszenz mit der Konzentration der eingesetzten Cadmiumlösung zunimmt, bedingen mehrfach wiederholte Füllungen nur bei verdünnten Cadmiumlösungen eine Intensitätszunahme bis zum Erreichen eines Maximal-

wertes. Über diesen intensitätsoptimalen Füllungsgrad hinausgehende Membranfüllungen führen zu einer kontinuierlichen Abnahme der Lumineszenzintensität, da es durch die zunehmende Größe und Konzentration der Partikel aufgrund direkter Wechselwirkungen zu einer strahlungslosen Energieübertragung kommt. TEM-Untersuchungen zeigen, dass in diesem Fall nicht die bei stark photolumineszierenden Kompositen beobachtete Belegung der Porenwände mit CdS-Nanopartikeln besteht, sondern eine kompakte, bulkartige Matrixfüllung vorliegt.

Da keine Korrelation zwischen der spektralen Lage der Photolumineszenz und dem Porendurchmesser zu erkennen ist, kann durch diesen nicht gezielt die Partikelgröße eingestellt werden. Die Intensität der Emission ist jedoch deutlich vom Porendurchmesser abhängig, da eine fluoreszenzschädliche, kompakte und durch den Verschluss der Porenöffnungen inhomogene Membranfüllung durch kleine Durchmesser begünstigt wird. So werden maximale Emissionsintensitäten mit Kompositen ab einem Porendurchmesser von ca. 70 nm unter Verwendung konzentrierter Cadmiumsalzlösungen nach einmaliger Membranfüllung erzielt.

Weiterhin konnte eine Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Membranfüllungsdauer sowie von der H₂S-Kontaktzeit festgestellt werden. Bereits bei H₂S-Kontaktzeiten von wenigen Minuten erfolgt eine signifikante Intensitätsabnahme. Diese ist zum einen auf eine zunehmende CdS-Oberflächenbelegung mit HS- und S-Haftstellen, die für die strahlungslose Rekombination verantwortlich sind, zurückzuführen. Zum anderen wird die Zahl der S-Fehlstellen sowie der überschüssigen Cadmiumionen, die die hohe Effizienz der O-Lumineszenz bedingen, abgebaut. EDX-analytische Untersuchungen bestätigten den Zusammenhang zwischen der O-Lumineszenzintensität und dem Cadmium-Schwefel-Verhältnis.

Die thermische Behandlung der CdS-Al₂O₃-Komposite führt zu einer Abnahme der O-Photolumineszenz, die nach einer Komposittemperung bei 400 °C nur noch 10 % ihrer ursprünglichen Intensität besitzt. Eine sprunghaft zwischen 350 und 400 °C erfolgende hypsochrome Verschiebung der O-Lumineszenzmaxima wird durch einen Übergang von der kubischen zur hexagonalen CdS-Modifikation verursacht und zeigt die ursprüngliche Ausbildung der kubischen Zinkblende-Struktur.

Eine kurzwellige Verschiebung der CdS-Haftstellen-Lumineszenz wurde unter Intensitätsverlust sowohl durch Mangan-Dotierungen als auch durch den zusätzlichen Einbau von Zinkatomen in die CdS-Membranfüllung beobachtet.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurden verschiedene CdS-Single-Source-Precursoren synthetisiert und ihre Zersetzung in porösen Aluminiumoxidmembranen untersucht. Hierbei führte die Zersetzung von Dithioacetato(N,N,N,N-tetramethylethyldiamino)-cadmium(II), $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$, zu photolumineszenten CdS- Al_2O_3 -Nanokompositen. Die CdS-Bildung kann in den Membranen sowohl durch eine pyrolytische Zersetzung als auch durch eine H_2S -Reaktion des Precursors erfolgen, wobei im direkten Vergleich letztere zu einer intensiveren orangen Haftstellen-Lumineszenz führt. Während die O-Lumineszenz unabhängig von der Zersetzungsart nach einer wiederholten Membranfüllung nicht mehr zu detektieren ist, erfahren die kurzwelligen Band-Band-Rekombinationen infolge des Größenquantisierungseffektes mit zunehmendem Membranfüllungsgrad eine bathochrome Verschiebung. Analog zum nasschemischen Fällungsverfahren nimmt die Photolumineszenzintensität mit dem Porendurchmesser zu. Ebenso beeinflusst die H_2S -Kontaktzeit sowie die Pyrolysetemperatur und -dauer das photolumineszente Verhalten der Komposite.

Während Kupferdotierungen der durch Precursorzersetzung gebildeten CdS-Membranfüllungen keine Fluoreszenzaktivierung bedingen, führen Silber- und Mangandotierungen zu bis um das Vierfache erhöhten Lumineszenzintensitäten. Dabei erfolgten die Dotierungen durch die gleichzeitige pyrolytische oder H_2S -induzierte Zersetzung des CdS-Precursors $\text{Cd}(\text{SOCCH}_3)_2\text{TMEDA}$ und der metallorganischen Verbindungen $\text{Ag}(\text{COD})\text{hfacac}$ bzw. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Die erforderliche Aktivatorkonzentration ist sowohl von dem Aktivator als auch von der Art der Precursorzersetzung abhängig. Neben der excitonischen Fluoreszenz zeigen die dotierten CdS- Al_2O_3 -Komposite nicht die von undotierten Systemen bekannte orange Photolumineszenz, sondern eine energiereichere gelbe Emission.

TEM-Untersuchungen zeigten, dass die dotierten Komposite eine homogene Belegung der Porenwände mit Partikeln zwischen 3 und 10 nm aufweisen, wohingegen bei undotierten Systemen die thermische Precursorzersetzung nach Mehrfachfüllungen zu einer hexagonalen CdS-Porenwandbeschichtung führt. Eine inhomogene partikelartige Belegung der Porenwände ist als Folge einer H_2S -Reaktion des Precursors zu beobachten.

Im Vergleich zu den durch nasschemische Fällungsreaktionen gefüllten Membranen zeigen die durch Precursorzersetzung gebildeten und fluoreszenzaktivierten Komposite eine um mehr als die Hälfte verringerte Fluoreszenzintensität, wobei sie jedoch aufgrund ihrer kurzwelligen Emissionsmaxima von Bedeutung sind.

Die Darstellung der CdS-Al₂O₃-Komposite konnte alternativ zu der direkt in Membranporen erfolgenden CdS-Bildung auch durch die Einlagerung von vorgebildeten CdS-Nanopartikeln realisiert werden. In diesem Fall können die lumineszierenden Eigenschaften der Teilchen in der von der Kompositdarstellung separierten Synthese gezielt eingestellt und stabilisiert werden. Es gelang jedoch nur unter Verwendung konzentrierter Lösungen, in denen die CdS-Partikel bereits agglomeriert vorlagen, das photolumineszente Verhalten der Teilchen ohne Verschiebung der spektralen Lage auf die Komposite zu übertragen. Dabei zeigten die Komposite erst nach mehrfach wiederholter Membranfüllung eine auf die CdS-Partikel zurückzuführende Fluoreszenz, die im Vergleich zu den schwachen excitonischen Emissionen der durch direkte Darstellungsverfahren erzeugten Komposite bis um das zwölffache intensitätsärmer ist.

Um die CdS-Al₂O₃-Nanokomposite hinsichtlich ihrer Elektrolumineszenzfähigkeit zu untersuchen, wurden die gefüllten Aluminiumoxidmembranen von einer Seite über eine transparente Indiumzinnoxid-Elektrode und von der gegenüberliegenden Seite über eine Magnesium-Elektrode kontaktiert. Sowohl maximal photolumineszierende Systeme als auch kompakt gefüllte und somit schwach fluoreszierende Komposite zeigten keine Elektrolumineszenz. Die CdS-Al₂O₃-Nanokomposite sind im Vergleich zu literaturbekannten, elektrolumineszierenden und ca. 250 nm dicken CdS-Partikel-Schichtsystemen hochohmig und konnten aus Gründen der Handhabbarkeit nur mit minimalen Schichtdicken von einigen Mikrometern dargestellt werden. Neben den mit zunehmender Schichtdicke erschwerten Prozessen der Injektion und des Transportes von Ladungsträgern kann die Ursache für das Ausbleiben einer Elektrolumineszenz unter anderem an der fehlenden großflächigen Kontaktierung der eingebrachten CdS-Partikel liegen.

Um in zukünftigen Arbeiten die vorgestellten CdS-Al₂O₃-Nanokomposite einer optoelektronischen Anwendungen zuzuführen, muss die Elektrolumineszenzfähigkeit der Systeme realisiert werden. Dieses scheint jedoch nur möglich zu sein, falls es gelingt, die Poren von Aluminiumoxidmembranen mit Schichtdicken im Nanometerbereich homogen mit monodispersen, stabilisierten CdS-Partikeln lückenlos zu belegen und eine großflächige CdS-Kontaktierungsmöglichkeit zu schaffen, ohne dabei die Lumineszenzfähigkeit der CdS-Membranfüllung, wie es in der vorliegenden Arbeit zu beobachten war, signifikant zu verringern.

6 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------|---|
| α | Symmetriefaktor im Hochfeldgesetz |
| a | Sprungweite im Hochfeldgesetz |
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| At.-% | Atomprozent |
| a. u. | arbitrary units |
| A_v | Anodisierverhältnis |
| c | Konzentration |
| C | elektrische Kapazität |
| COD | 1,5-Cyclooctadien |
| CVD | Chemical Vapour Deposition |
| d | Schichtdicke, Netzebenenabstand |
| d | Tage |
| δ | chemische Verschiebung |
| D | Durchmesser |
| DTC | Diethyldithiocarbamato |
| FT | Fourier Transformation |
| E | elektrische Feldstärke |
| E | Energie |
| e^- | Elektron |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray |
| EFM | Electrical Force Microscopy |
| ELOXAL | elektrolytische Oxidation von Aluminium |
| h | Plancksches Wirkungsquantum ($6,62617 \cdot 10^{-34}$ J·s) |
| h | Stunden |
| h^+ | Defektelektron |
| $\{^1\text{H}\}-^{13}\text{C}$ | protonenresonanzentkoppeltes ^{13}C -NMR |
| hfacac | 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentandionato |
| I | Stromstärke |
| ITO | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, zinndotiertes Indiumoxid |
| k | Wellenzahlvektor (Betrag) |
| λ_{ex} | Anregungswellenlänge |
| LB | Leitungsband |

| | |
|-----------------------------------|---|
| M | Molarität |
| MB | Aluminiumoxidmembran |
| MBZ | 2-Mercaptobenzothiazolato |
| min | Minuten |
| ν | Frequenz |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| Δp | Impulsänderung |
| PL | Photolumineszenz |
| ppm | parts per million |
| PVD | Physical Vapour Deposition |
| pyS | 2-Mercaptopyridinato |
| qa | Quartett |
| qi | Quintett |
| R | Partikelradius |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett |
| SIMIT | Size Induced Metal-Insulator Transition |
| Sdp. | Siedepunkt |
| t | Triplett |
| T | Temperatur |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TMEDA | N,N,N,N-Tetramethylethylendiamin |
| U | Spannung |
| UV | Ultraviolett |
| VB | Valenzband |
| VIS | sichtbar |
| $W_{\rightarrow}, W_{\leftarrow}$ | Aktivierungsenergie im Hochfeldgesetz |
| z | Ladungszahl |

7 Literaturverzeichnis

- (1) M. Schulenburg, Nanotechnologie: Innovationsschub aus dem Nanokosmos, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Bonn **1998**.
- (2) G. Schmid (Hrsg.), Cluster and Colloids, From Theory to Applications, VCH-Verlag, Weinheim **1994**.
- (3) H. Weller, Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43.
- (4) A. Henglein, Small-Particle-Research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
- (5) M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters („quantum dots“), *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 477.
- (6) G. Schmid, Large clusters and colloids. Metal in the embryonic state, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- (7) G. A. Ozin, Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- (8) G. Schmid, The role of big metal clusters in nanoscience, *Dalton Trans.* **1998**, 7, 1077.
- (9) G. Nimtz, P. Marquardt, H. Gleiter, Size-induced metal-insulator transition in metals and semiconductors, *J. of Cryst. Growth* **1988**, 86, 66.
- (10) L. E. Brus, Quantum crystallites and nonlinear optics, *Appl. Phys. A* **1991**, 53, 465.
- (11) H. Weller, Quantized semiconductor particles – A novel state of matter for materials science, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 88.
- (12) A. Henglein, Electronics of colloidal nanometer particles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 903.
- (13) A. P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots, *Science* **1996**, 271, 933.
- (14) A. P. Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226.

- (15) H. Weller, Self-organized superlattices of nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1079.
- (16) J. R. Heath, J. J. Shiang, Covalency in semiconductor quantum dots, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 65.
- (17) G. Schmid, Chemie auf Clusteroberflächen, Workshop Nanowissenschaften NRW, Münster **1998**.
- (18) L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS-particles, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5649.
- (19) T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, CdS nanoclusters: Synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy and reversible absorbance shift, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7665.
- (20) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- (21) T. Trindade, P. O'Brien, X. M. Zhang, Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 523.
- (22) M. Green, P. O'Brien, A novel synthesis of cadmium phosphide nanoparticles using the single-source precursor $[\text{MeCdP}^t\text{Bu}_2]_3$, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 527.
- (23) T. Trindade, P. O'Brien, Synthesis of CdS and CdSe nanoparticles by thermolysis of diethyldithio- or diethyldiseleno-carbamates of cadmium, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 343.
- (24) T. Trindade, P. O'Brien, A single source approach to the synthesis of CdSe nanocrystallites, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 161.
- (25) B. Ludolph, M. A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide, *Chem. Commun.* **1998**, 1849.
- (26) T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten, G. McLendon, Photophysics of quantized colloidal semiconductors dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6074.

- (27) M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus, Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046.
- (28) T. Schneider, M. Haase, A. Kornowski, S. Naused, H. Weller, S. Förster, M. Antonietti, Synthesis and characterization of PbS nanoparticles in block copolymer micelles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1654.
- (29) A. Cizeron, M. P. Pileni, Solid solution of $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$ nanosized particles: Photophysical properties, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8887.
- (30) S. Förster, M. Antonietti, Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterials hybrids, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- (31) L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, M. P. Pileni, Self-organization into 2D and 3D superlattices of nanosized particles differing by their size, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 138.
- (32) H. Parala, H. Winkler, M. Kolbe, A. Wohlfart, R. A. Fischer, R. Schmechel, H. v. Seggern, Confinement of CdSe nanoparticles inside MCM-41, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1050.
- (33) Y. Wang, N. Herron, Optical properties of CdS and PbS clusters encapsulated in zeolites, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 257.
- (34) R. D. Stramel, T. Nakamura, J. K. Thomas, Photophysical and photochemical properties of CdS with limited dimensions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1998**, *84*, 1287.
- (35) H. Winkler, A. Birkner, V. Hagen, I. Wolf, R. Schmechel, H. v. Seggern, R. A. Fischer, Quantum-confined gallium nitride in MCM-41, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1444.
- (36) C. L. Bowes, A. Malek, G. A. Ozin, Chemical vapour deposition topotaxy in porous hosts, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, *2*, 97.
- (37) C. L. Bowes, G. A. Ozin, Self-assembling frameworks: beyond microporous oxides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13.
- (38) C.-G. Wu, T. Bein, Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host, *Science* **1994**, *264*, 1757.

- (39) Y. Wang, N. Herron, Photoluminescence and relaxation dynamics of CdS superclusters in zeolites, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4988.
- (40) T.-A. Hanaoka, A. Heilmann, M. Kröll, H.-P. Kormann, T. Sawitowski, G. Schmid, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, Alumina membranes - Templates for novel nanocomposites, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 367.
- (41) G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J. O. Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, Gold clusters and colloids in alumina nanotubes, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1951.
- (42) T.-A. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, Three dimensional assemblies of gold colloids in nanoporous alumina membranes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 12, 367.
- (43) A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid, Photoluminescent siloxenes in nanoporous aluminium oxide, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 398.
- (44) G. Schmid, M. Bäuml, I. Heim, M. Kröll, F. Müller, T. Sawitowski, Physical and chemical properties of large metal and semiconductor clusters in view of future applications, *J. of Cluster Science* **1999**, 10, 223.
- (45) G. Schmid, M. Bäuml, M. Gerken, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 179.
- (46) G. S. Cheng, L. D. Zhang, S. H. Chen, Y. Li, L. Li, X. G. Zhu, Y. Zhu, G. T. Fei, Y. Q. Mao, Ordered nanostructure of single-crystalline GaN nanowires in honeycomb structure of anodic alumina, *J. Mater. Res.* **2000**, 15, 347.
- (47) G. S. Cheng, L. D. Zhang, X. G. Zhu, S. H. Chen, Y. Li, Y. Zhu, G. T. Fei, Synthesis of orderly nanostructure of crystalline GaN nanoparticles on anodic porous alumina membrane, *Nanostructured Mater.* **1999**, 11, 421.
- (48) C. M. Zelenski, G. L. Hornyak, P. K. Dorhout, Synthesis and characterization of CdS particles within a nanoporous aluminium oxide template, *Nanostructured Mater.* **1997**, 9, 173.
- (49) D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 520.

- (50) D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu, Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminium oxide, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14037.
- (51) D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, J. M. Xu, Nonlithographic nano-wire arrays: Fabrication, physics and device applications, *IEEE Trans. Electr. Devices* **1996**, *43*, 646.
- (52) S. Bandyopadhyay, A. E. Miller, H. C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D.-F. Yue, R. E. Ricker, S. Jones, J. A. Eastman, E. Baugher, M. Chandrasekhar, Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 360.
- (53) C. A. Foss, G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, Template-synthesized nanoscopic gold particles: Optical spectra and the effects of particle size and shape, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2963.
- (54) G. Schmid, L. F. Chi, Metal clusters and colloids, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 515.
- (55) J. D. Klein, R. D. Herrick, D. Palmer, M. J. Sailor, C. J. Brumlik, C. R. Martin, Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 902.
- (56) P. Hoyer, Semiconductor nanotube formation by a two-step template process, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 857.
- (57) P. Hoyer, N. Baba, H. Masuda, Small quantum-sized CdS particles assembled to form a regularly nanostructured porous film, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2700.
- (58) M. A. Anderson, S. Gorer, R. M. Penner, A hybrid electrochemical/chemical synthesis of supported, luminescent cadmium sulfide nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5895.
- (59) M. V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon, Electroluminescence in thin solid films of closely packed CdS nanocrystals, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 6975.
- (60) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature* **1994**, *370*, 354.
- (61) K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, A novel approach for CdS thin-film deposition: Electrochemical induced atom-by-atom growth of CdS thin films from acidic chemical bath, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9677.

- (62) A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 91.-100. Auflage, Berlin **1985**.
- (63) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Anodic oxide films on aluminium, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 365.
- (64) J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, *Proceedings of the Royal Society of London* **1970**, 317, 511.
- (65) R. Kniep, P. Lamparter, S. Steeb, Structure of anodic coatings on aluminium, *Adv. Mater.* **1989**, 1, 975.
- (66) M. M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high-field regime, *Materials Science and Engineering* **1993**, 6, 241.
- (67) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode, Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium, *Nature* **1978**, 272, 433.
- (68) J. Siejka, C. Ortega, An O¹⁸ study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminium, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 883.
- (69) A. Heilmann, F. Altmann, D. Katzer, F. Müller, Th. Sawitowski, G. Schmid, Determination of the pore size and the vertical structure of nanoporous aluminium oxide membranes, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 144-145, 682.
- (70) T. Sawitowski, Neue Nanokomposite - Goldcluster, Goldkolloide und Silizium in Aluminiumoxidmembranen - Struktur und Eigenschaften, Dissertation, Universität-GH Essen **1999**.
- (71) O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1173.
- (72) J. Randon, P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, R. Paterson, Computer simulation of inorganic membrane morphology part 3: Anodic alumina films and membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, 169, 335.
- (73) G. E. Thompson, G. C. Wood, Anodic films on aluminium, *Treatise of Materials Science and Technology* **1983**, 23, 205.
- (74) V. P. Parkhutik, V. I. Shershulskii, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1992**, 25, 1258.

- (75) D. D. Macdonald, On the formation of voids in anodic oxide films on aluminium, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L27.
- (76) M. Kröll, Herstellung und Charakterisierung metallischer Nanodrähte in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen, Dissertation, Universität-GH Essen **2000**.
- (77) T. Sawitowski, Synthese und Charakterisierung poröser Aluminiumoxid-Filme, Diplomarbeit, Universität-GH Essen **1996**.
- (78) D. Sarid, V. Elings, Review of scanning force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 431.
- (79) N. Riehl (Hrsg.), Einführung in die Lumineszenz, K. Thieme Verlag, München **1970**.
- (80) J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), Römpp Chemielexikon, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- (81) W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1986**.
- (82) J. Ringhardt, Einführung in die Fluoreszenz-Spektroskopie, *Angewandte UV-Spektroskopie* **1981**, *4*, 7.
- (83) R. T. Collins, P. M. Fauchet, M. A. Tischler, Porous silicon: From luminescence to LEDs, *Physics Today* **1997**, *31*, 24.
- (84) J. Werner, J. Weber, W. Rühle, Halbleiter in Forschung und Technik, Expert Verlag, Ehningen **1991**.
- (85) L. I. Berger, B. R. Pamplin, Properties of semiconductors, CRC Handbook of Chemistry and Physics **2000**, *12*, 102.
- (86) I. Broser, R. Broser, M. Rosenzweig, Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series Group III, Volume 17b, Springer Verlag, London **1982**.
- (87) J. Rockenberger, Struktur und Dynamik von Halbleiter-Nanokristallen, Dissertation, Universität Hamburg **1998**.
- (88) A. Eychmüller, Struktur und Photophysik nanokristalliner Halbleiterteilchen, Habilitation, Universität Hamburg, **1999**.
- (89) H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fotjtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Dieman, Photochemistry of colloidal semiconductors. Onset of light

- absorption as a function of size of extremely small CdS particles, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 557.
- (90) U. Resch, A. Eychmüller, M. Haase, H. Weller, Absorption and fluorescence behavior of redispersible CdS colloids in various organic solvents, *Langmuir* **1992**, 8, 2215.
- (91) A. Henglein, Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2291.
- (92) A. Kumar, E. Janata, A. Henglein, Photochemistry of colloidal semiconductors. 25. Quenching of CdS fluorescence by excess positive holes, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2587.
- (93) S. Baral, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 12. Intermediates of the oxidation of extremely small particles of CdS, ZnS and Cd₃P₂ and size quantization effects (a pulse radiolysis study), *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 375.
- (94) H. Weller, persönliche Mitteilung **1998**.
- (95) A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, Melting in semiconductor nanocrystals, *Science* **1992**, 256, 1425.
- (96) S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, S. Matsuzawa, Nature of luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminium, *Electro Chimica Acta* **1977**, 22, 845.
- (97) S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, S. Matsuzawa, Effect of crystal orientation on galvanoluminescence of aluminium, *Electro Chimica Acta* **1977**, 22, 851.
- (98) S. Matsuzawa, N. Baba, S. Tajima, Effect of crystal orientation on anodic oxide film growth of aluminium, *Electro Chimica Acta* **1981**, 26, 161.
- (99) M. R. Brown, A. F. J. Cox, W. A. Shand, J. M. Williams, The origin of the 2,0 eV emissions in pure and doped cadmium sulphide, *J. Lumin.* **1970**, 3, 96.
- (100) K. Mochizuki, M. Satoh, K. Igaki, Orange luminescence in CdS, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, 1414.
- (101) N. Susa, H. Watanabe, M. Wada, Effects of annealing in Cd or S vapor on photoelectric properties of CdS single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, 15, 2365.

- (102) D. G. Thomas, J. J. Hopfield, Optical properties of bound exciton complexes in cadmium sulfide, *Phys. Rev.* **1962**, 128, 2135.
- (103) C. H. Henry, K. Nassau, J. W. Shiever, Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe, *Phys. Rev. B* **1971**, 4, 2453.
- (104) H. Malm, R. R. Haering, Excited states of bound excitons and neutral donors in CdS, *Can. J. Phys.* **1971**, 49, 2432.
- (105) A. Eychmüller, A. Hässelbarth, L. Katsikas, H. Weller, Photochemistry of semiconductor colloids: Fluorescence investigations on the nature of electron and hole traps in q-sized colloidal CdS particles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 79.
- (106) M. O'Neil, J. Marohn, G. McLendon, Dynamics of electron-hole pair recombination in semiconductor clusters, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4356.
- (107) M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus, Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 946.
- (108) N. Chestony, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus, Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic state, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3393.
- (109) H. Weller, *Synthese und Bereitstellung* **1998**.
- (110) M. Kaschke, N. P. Ernsting, H. Weller, U. Müller, Ultrafast electron ejection and trapping in semiconductor colloids after multiple photon absorption, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 168, 543.
- (111) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1962**, 2, 961.
- (112) K. Murakoshi, H. Hosokawa, M. Saitoh, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, M. Satoh, S. Yanagida, Preparation of size-controlled hexagonal CdS nanocrystallites and the characteristics of their surface structures, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 579.
- (113) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Cadmium Ergänzungsband 33, Springer Verlag Berlin **1959**.

- (114) S. A. Tomás, O. Vigil, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, Influence of thermal annealings in different atmospheres on the band-gap shift and resistivity of CdS thin films, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 2204.
- (115) O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic-spectroscopy-evidence of a cubic to hexagonal lattice transition, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 291.
- (116) L. Hernández, O. de Melo, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, E. Purón, Electrooptical characterization of sulfur-annealed chemical-bath deposited CdS films, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 3238.
- (117) O. Zelaya-Angel, R. Ramírez-Bon, A. E. Esparza-García, C. Falcony, R. Lozada-Morales, Photoluminescence effects associated with thermally-induced crystalline-structure changes in CdS films, *Solid State Commun.* **1995**, 94, 81.
- (118) H. Ariza-Calderon, R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarez, L. Banos, Photoluminescence measurements in the phase transition region for CdS thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 2480.
- (119) M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, Designing luminescent materials, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 361.
- (120) W. Lehmann, Emission spectra of impurity activated (Zn, Cd) (S, Se, Te) phosphors, III. Self-activated phosphors, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 83.
- (121) A. Henglein, M. Gutiérrez, Photochemistry of colloidal metal sulfides. 5. Fluorescence and chemical reactions of ZnS and ZnS/CdS co-colloids, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 852.
- (122) I. Heim, Synthese, Charakterisierung und CVD-Erprobung von Cyclopentadienylkomplexen des Aluminiums, Diplomarbeit, Universität Köln **1997**.
- (123) M. Nyman, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, Low temperature, aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) of CdS, ZnS and Cd_{1-x}Zn_xS using monomeric single-source precursors: M(SOCCH₃)₂TMEDA, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 171.
- (124) D. Zeng, M. J. Hampden-Smith, T. M. Alam, A. L. Rheingold, Synthesis and characterization of single-source molecular precursors to binary metal sulphides:

- Bis(diethyldithiocarbamato)M(II)trialkylphosphin (M = Zn and Cd) adducts, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2715.
- (125) J. B. Mullin, D. J. Cole-Hamilton, S. J. C. Irvine, J. E. Hails, J. Giess, J. S. Gough, MOVPE of narrow and wide gap II-VI compounds, *J. Cryst. Growth* **1990**, *101*, 1.
- (126) P. O'Brien, J. R. Walsh, A. C. Jones, S. A. Rushworth, The preparation and characterization of bis(2,2-dimethylpropyl)cadmium(II) and its 2,2'-bipyridyl adduct, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1483.
- (127) O. Z. Z. Khan, P. O'Brien, Synthesis, characterization, ^{113}Cd -NMR and decomposition of some cadmium thiolates, *Polyhedron* **1991**, *10*, 325.
- (128) N. Beyer, persönliche Mitteilung **2000**.
- (129) Berechnung der FT-Bilder mit der Demoversion der Gatan Digital Micrograph 3.3.0 Software.
- (130) Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique, EPFL, <http://cimesgl.epfl.ch/CIOLS/crystal14.pl>, Lausanne **1998**.
- (131) Fluka-Riedel-deHaën-Katalog, Laborchemikalien und analytische Reagenzien **2001**.
- (132) L. Levy, N. Feltin, D. Inger, M. P. Pileni, Three dimensionally diluted magnetic semiconductor clusters $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ with a range of sizes and compositions: Dependence of spectroscopic properties on the synthesis mode, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9153.
- (133) G. Doyle, K. A. Eriksen, D. Van Engen, Alkene and carbon monoxide derivatives of copper(I) and silver(I) β -diketonates, *Organometallics*, **1985**, *4*, 830.
- (134) C. Roger, T. S. Corbitt, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, Aerosol-assisted chemical vapor deposition of copper: A liquid delivery approach to metal thin films, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1021.
- (135) S. K. Reynolds, C. J. Smart, E. F. Baran, T. H. Baum, C. E. Larson, P. J. Brock, Chemical vapor deposition of copper from 1,5-cyclooctadienecopper(I)hexafluoroacetylacetonate, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 2332.
- (136) M. Nyman, K. Jenkins, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, A. L. Rheingold, M. L. Liable-Sands, Feed-rate-limited aerosol-assisted chemical vapor

- deposition of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ and ZnS:Mn with composition control, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 914.
- (137) A. Eychemüller, Synthese und Bereitstellung **2001**.
- (138) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature* **1994**, *370*, 354.
- (139) B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1316.
- (140) Y. Yang, S. Xue, S. Liu, J. Huang, J. Shen, Fabrication and characteristics of ZnS nanocrystals/polymer composite doped with tetraphenylbenzidine single layer structure light-emitting diode, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 377.
- (141) H. Köstlin, Properties of doped In_2O_3 films, *Phys. Stat. Sol. A* **1975**, *29*, 87.
- (142) V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, J. G. Tobin, Valence-band photoemission from a quantum-dot system, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2786.
- (143) D. Meissner, Solarzellen, Vieweg Verlag, Wiesbaden **1993**, 142.
- (144) I. D. Parker, Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- (145) T. Reuter, Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur Herstellung von nanostrukturierten Schichtsystemen basierend auf Goldclustern und -kolloiden, Diplomarbeit, Universität-GH Essen **2000**.
- (146) T. Reuter, persönliche Mitteilung **2000**.
- (147) T. Sawitowski, S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, G. Schmid, Nanostructured surfaces, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 169.
- (148) R. C. Jaklevic, D. K. Donald, J. Lambe, W. C. Vassell, Injection electroluminescence in CdS by tunneling films, *Appl. Phys. Lett.* **1963**, *2*, 7.
- (149) M. D. Clark, S. Baidyaroy, F. Ryan, J. M. Ballantyne, Efficient low-voltage electroluminescent devices by tunnel injection of holes, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *28*, 36.
- (150) M. Brodoch, Herstellung oxidischer Schichtsysteme mit Kathodenzerstäubung und deren Charakterisierung durch Röntgenbeugung, Messung der Oberflächenspannung und Transmissionsspektren, Diplomarbeit, Universität-GH Essen **2000**.

- (151) A.-D. Müller, F. Müller, M. Kröll, G. Schmid, Highly resolved electrical force microscopy study on metal filled anodic alumina, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *171*, 125.
- (152) F. Müller, persönliche Mitteilung **1999**.
- (153) V. P. Parkhutik, V. I. Shershulskii, The modelling of DC conductivity of thin disordered dielectrics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1986**, *19*, 623.
- (154) V. P. Parkhutik, V. Sokol, V. I. Shershulskii, E. Utkina, A. Vorobeve, Hopping electrical conductivity in the Al-anodic Al₂O₃-Al system, *Phys. Stat. Sol. A* **1989**, *114*, K33.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass alle experimentellen Arbeiten in der Zeit von Oktober 1997 bis Dezember 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen mit Unterstützung der genannten Personen durchgeführt wurden; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

- Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen der Projektstudie „Alternative Elektrolumineszenz“ im Auftrag des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Robert Bosch GmbH gefördert und vorgestellt.
- Zur Wahrung der Priorität sind Teile dieser Arbeit bereits publiziert worden:

G. Schmid, M. Bäuml, I. Heim, M. Kröll, F. Müller, T. Sawitowski, Physical and chemical properties of large metal and semiconductor clusters in view of future applications, *J. of Cluster Science* **1999**, 10, 223.

G. Schmid, M. Bäuml, M. Gerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 179.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

| | |
|----------------------|---|
| Familienstand: | ledig |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |
| Geburtsdatum: | 09.07.1968 |
| Geburtsort: | Köln |
| Eltern: | Werner Heim Christine Heim, geb. Schützel |
| Wehrdienst: | Freistellung wegen Schwerstpflegebedürftigkeit des Vaters |

Schulischer Werdegang

| | |
|-------------|---|
| 1975 - 1979 | Anne-Frank-Grundschule in Köln-Hochkirchen |
| 1980 - 1988 | Gymnasium Sürther Straße in Köln-Rodenkirchen |
| Juni 1988 | Abitur |

Akademischer Werdegang

| | |
|--------------------------|--|
| WS 1988/89 - WS 1990/91 | Grundstudium im Fach Chemie an der Universität zu Köln |
| Mai 1991 | Vordiplom im Fach Chemie |
| SS 1991 - WS 1995/96 | Hauptstudium im Fach Chemie an der Universität zu Köln |
| Juni 1996 - Februar 1997 | Diplomarbeit im Bereich Metallorganische Chemie |
| März 1997 | Diplomprüfung im Fach Chemie |
| Juni 1997 - August 1997 | Promotionsbeginn im Bereich Biochemie bei Herrn Prof. Dr. Hanisch, Universität zu Köln |
| Oktober 1997 - März 2002 | Promotion im Bereich Anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Schmid, Universität Essen |
| seit WS 97/98 | betriebswirtschaftliches Zusatzstudium für Naturwissenschaftler an der Fernuniversität Hagen |